Chemie.

Chemie.

Eine gemeinfaßliche Darstellung der chemischen Erscheinungen

und ihrer

Beziehungen zum praktischen Leben.

Von

Dr. S. Zeisel,

k. k. Adjunct und Privatdocent für Chemie an der Universität in Wien.

Mit 261 Abbildungen.

Wien. Pest. Leipzig.
A. Hartleben's Verlag.
1892.

Druck von Friedrich Jasper in Wien.

Vorwort.

Wie jeder Wissenszweig, der einer praktischen Anwendung fähig ist, so läßt sich, abgesehen von der mehr oder weniger populären Form, die man dem Stoffe gibt, auch die Chemie in zweierlei Art darstellen, je nachdem man die Erkenntniß gewisser Naturerscheinungen an sich, ihrer zum Theile gemeinsamen Ursachen, ihres Verlaufes, ihres inneren Zusammenhanges als Endzweck der Darstellung setzt — die rein wissenschaftliche Art der Behandlung — oder die Anwendung derselben im Hause und in den Gewerben in den Vordergrund rückt — der technologische Standpunkt. Während die reine Wissenschaft, ihren idealen Zwecken entsprechend, von jeder praktischen Verwertung ihres Inhaltes abstrahiren darf, ist umgekehrt die *rationelle* und *systematische* Anwendung der Chemie im Leben ohne jede wissenschaftliche Grundlage heute einfach undenkbar.

Es mag selbst gegenwärtig nicht wenige Praktiker geben, die dieser Behauptung das bekannte »Probiren geht über Studiren« oder das Goethe'sche »Grau, Freund, ist alle Theorie« (womit Mephisto den Schüler in die Irre führen will) entgegenzuhalten versucht sein werden. Es ist jedoch mehr wie fraglich, ob die hohe Stufe von Vervollkommnung, welche viele Gewerbezweige in unserer Zeit erklommen, jemals oder in gleich kurzer Zeit erreicht worden wäre, wenn man sich bloß probirend und nicht auch gleichzeitig studirend, d. h. die Wissenschaft zu Rathe ziehend, dem guten Glücke oder blinden Zufalle anheimgegeben hätte. Ließen wir die Männer Revue passiren, die in der chemischen Industrie Hervorragendes geleistet, so fände sich kaum Einer, der nicht gute wissenschaftliche Schulung aufzuweisen hätte.

Selbst dann, wenn man sich das bescheidenere Ziel setzt, sich in irgend einem Zweige der chemisch-gewerblichen Thätigkeit oder häuslicher Anwen-

dung chemischer Erfahrungen zu orientiren, ist es unfraglich fruchtbringender, nicht bloß dem »wie?«, sondern ein wenig auch dem »warum?« nachzugehen. Die Frage nach Ursache und Zusammenhang ist aber wie bei jeder anderen Wissenschaft in letzter Linie auch der Inhalt der wissenschaftlichen Chemie.

Dem entsprechend wurde auch im vorliegenden Werke, das der Belehrung von mitten im Leben stehenden Lesern gewidmet ist, eine möglichst innige Verschmelzung der technologischen und wissenschaftlichen Behandlungsweise des Stoffes angestrebt. Es wurde keine auch nur einigermaßen wichtige Anwendung der Chemie in der Praxis der Hauswirtschaft und der Gewerbe übergangen, besonders wichtige sogar mit einer weitgehenden Ausführlichkeit behandelt. Schon ein flüchtiger Blick auf das dem Werke beigegebene Sachregister wird dies bestätigen. Dabei wurde aber nie der wissenschaftliche Boden ganz verlassen.

Der Zweck des Buches hat namentlich im »organischen« Theile eine Anordnung als zweckmäßig erscheinen lassen, die von der der gewöhnlichen Lehrbücher beträchtlich abweicht. Es wurde hier, wie auch sonst üblich, mit den einfachsten Verbindungen begonnen und von diesen zu den complicirteren aufgestiegen. Ein weiterer Einfluß wurde jedoch der wissenschaftlichen Systematik nicht eingeräumt, sondern für die engere Eintheilung des Stoffes fast ausschließlich von praktischen Erwägungen ausgegangen. Dinge, die vorläufig technischer Anwendungen nicht fähig sind, glaubte der Verfasser, so weit sie sich nicht bei Besprechung der wichtigen allgemeinen Grundlehren der Chemie nöthig erwiesen, ganz übergehen zu sollen.

Eine eigentliche fachwissenschaftliche Vorbildung wird beim Leser nicht vorausgesetzt.

Die absolvirten unteren Classen einer Mittelschule, die Bürgerschule, oder die allgemein üblichen gewerblichen Fortbildungscurse sind zum Verständnisse desselben vollauf genügend.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichniß.

Die wichtigsten Fundamentalgesetze der Chemie.

Chemie der Nichtmetalle.

Chemie der Metalle.

Organische Chemie oder Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Kurzer Abriß der Geschichte der Chemie.

Chemie.

Die wichtigsten

Fundamentalgesetze der Chemie.

Unter Chemie im weitesten Sinne und in ihrer heutigen Gestalt versteht man die Summe unserer Kenntnisse und Schlußfolgerungen bezüglich der stofflichen Beschaffenheit aller der Beobachtung zugänglichen Dinge und bezüglich aller Erscheinungen, die mit Veränderungen der Stoffe, aus denen die Körper bestehen, einhergehen.

Einfache und zusammengesetzte Körper. Die uns umgebenden Naturobjecte sind entweder einfache oder zusammengesetzte Substanzen. Sie sind einfach, wenn die kleinsten Partikel derselben, die durch extrem gedachte mechanische Theilung erhalten werden können,*) nicht nur unter einander gleichartig, sondern auch jedes derselben für sich unfähig ist, durch irgend welche uns zu Gebote stehende Mittel in unter einander ungleichartige Bestandtheile zerlegt zu werden. Als zusammengesetzt hingegen wird ein Körper bezeichnet, wenn seine Molecüle entweder, zwar unter einander als gleichartig, jedes für sich aber aus Ungleichem bestehend, sich erweisen, oder schon unter einander verschieden sind. Substanzen der letzten Art nennen wir Gemische oder Gemenge, die der ersten Kategorie, homogene Körper.

Die ungleichartigen Stoffe, welche zusammen ein Gemenge bilden, sind seine Gemengtheile, während die verschiedenen Substanzen, die aus einem homogenen Körper abgeschieden werden können, seine chemischen Bestandtheile ausmachen.

Die Eigenschaften der Gemengtheile finden sich auch in ihrem Gemische erhalten. Das Product der chemischen Verbindung von Stoffen aber besitzt neue Qualitäten, wie sie keinem von seinen Bestandtheilen vor der Vereinigung zukamen.

Es braucht kaum gesagt zu werden, daß man irgend welche Stoffe, wofern dem nicht mechanische Hindernisse entgegenstehen, in beliebiger Menge mit einander mischen kann, während, wie wir bald sehen werden, die Vereinigung mehrerer Stoffe zu homogenen chemischen Verbindungen, hinsichtlich

*) Die Molecüle oder Massentheilchen, aus dem lateinischen molecula, dem Verkleinerungsworte von moles, Masse.

der sich vereinigenden Quantitäten der Bestandtheile, gewissen Beschränkungen unterliegt.

Die Eigenschaften von Gemischen können innerhalb der Grenzen, die durch die Beschaffenheit ihrer Ingredienzien gegeben ist, verändert werden, die von gegebenen homogenen Verbindungen hingegen sind unter denselben äußeren Umständen immer gleich, derart, daß sie an eben diesen Eigenschaften erkannt werden können.

Gegenüber der ungeheuren Zahl von zusammengesetzten Körpern, die sich in der Natur vorfinden, sind bis jetzt verhältnißmäßig wenige einfache, unzerlegte Stoffe, Elemente bekannt geworden.

Wenn wir von einigen noch wenig gekannten absehen, beträgt ihre Zahl 67. In der nachfolgenden Tabelle sind diese Grundstoffe mit ihren Namen, chemischen Bezeichnungen und einigen zugehörigen Zahlenwerten, deren Bedeutung später erörtert werden wird, verzeichnet.

Tabelle der Elemente.

		Symbol	Aequivalent	Moleculargewicht im Gaszustande	Atomgewicht	Wertigkeit
1	Aluminium . . .	Al	9·03	unbekannt	27.1	**4**
2	Antimon	Sb	40·1 (24·06)	»	120.3	**3, 5**
3	Arsen	As	25 (15)	75×4	75.0	**3, 5**
4	Baryum	Ba	68·5	unbekannt	137·0	2
5	Beryllium	Be	4·55	»	9.10	**2**
6	Blei	Pb	103·45	»	206.91	**2, 4**
7	Bor	B	3·67	»	11.01	**3**
8	Brom	Br	79·963	79·963×2	79.963	**1**
9	Calcium . .	Ca	20	unbekannt	40.0	2
10	Cäsium	Cs	132·9	»	132.9	1
11	Cadmium	Cd	56·05	112·1	112.1	2
12	Cerium	Ce	70·1 (35·05)	unbekannt	110.2	2, 4
13	Chlor	Cl	35·453	35·453×2	35.453	**1**
14	Chrom	Cr	26·15 (17·4, 8·71)	unbekannt	52.3	2, 4, 6
15	Didym, neuerdings zerlegt in Praseodym u. Neodym	Pr	28·72	»	143.6	5
		Nd	28·16	»	140.8	5
16	Eisen	Fe	28 (18·667)	»	56.0	2, 4
17	Erbium	Er	41·5	»	166	4
18	Fluor	Fl	19	19×2	19.00	1
19	Gallium	Ga	17·47	unbekannt	69.9	4
20	Germanium . . .	Ge	18·08	»	72.3	4
21	Gold	Au	65·73	»	197.2	3
22	Indium	In	37·9	»	113.7	**3**
23	Iridium	Ir	48·3	»	193.2	4
24	Jod	J	126·86	126·86×2	126.86	**1**
25	Kalium	K	39·14	unbekannt	39.14	1
26	Kobalt	Co	29·5	»	59 (?)	4

		Symbol	Aequivalent	Moleculargewicht im Gaszustande	Atomgewicht	Wertigkeit
27	Kohlenstoff . . .	C	3	unbekannt	12.00	**4**
28	Kupfer	Cu	63·3 (31·65)	»	63.3	2
29	Lanthan	La	46·16	»	138.5	3
30	Lithium	Li	7·03	»	7.03	1
31	Magnesium . . .	Mg	12·19	»	24.38	2
32	Mangan	Mn	27·5 (13·75)	»	55.0	7
33	Molybdän	Mo	15 98	»	95.9	**6**
34	Natrium	Na	23·06	»	23.06	1
35	Nickel	Ni	24·5	»	59 (?)	4
36	Niobium	Nb	18·84	»	94.2	5
37	Osmium	Os	48	»	192	**4**
38	Palladium . . .	Pd	53 (26·5)	»	106	4
39	Phosphor	P	10·33 (6·206)	31×4	31.03	**3, 5**
40	Platin	Pt	97·4 (48·7)	unbekannt	194.8	2, 4
41	Quecksilber . . .	Hg	100·2 (200·4)	200·4	200.4	**2**
42	Rhodium	Rh	25·75	unbekannt	103	4
43	Rubidium	Rb	85·4	»	85.4	1
44	Ruthenium . . .	Ru	25·95	»	103.8	4
45	Samarium . . .	Sa	?	»	150	?
46	Scandium . . .	Sc	11·03	»	44.1	4
47	Schwefel	S	16·033 (8·07, 5·34)	32×2	32.06	**2, 4, 6**
48	Selen	Se	39·6 (19·8, 13·2)	79·1×2	79.1	**2, 4, 6**
49	Silber	Ag	107·938	unbekannt	107.938	1
50	Silicium	Si	7·1	»	28.4	**4**
51	Stickstoff	N	4·68 (2·81)	14×2	14.041	**3, 5**
52	Strontium . . .	Sr	43·75	unbekannt	87.5	2
53	Tantal	Ta	15·8	»	129	**5**
54	Tellur	Te	62·5 (31·25, 20·83)	»	125	**2, 4, 6**
55	Thallium	Tl	204·1	»	204.1	1, 3
56	Thorium	Th	58·1	»	232.4	4
57	Thulium	Tu	?	»	171	?
58	Titan	Ti	12·03	»	48.1	4
59	Uran	U	39·9	»	239.4	6
60	Vanadin	Vd	10·24	»	51.2	**5**
61	Wismuth	Bi	69·33	»	208.0	3
62	Wolfram	W	30·67	»	184.0	6
63	Ytterbium	Yb	43·6	»	173.2	4
64	Yttrium	Y	22·78	»	88.7	4
65	Zink	Zn	32·75	65·5	65.5	**2**
66	Zinn	Sn	59·05 (29·5)	unbekannt	118.1	**4**
67	Zirconium . . .	Zr	22·43	»	90.7	**4**

Wüßten wir gewiß, daß diese Elemente immer als das bestehen bleiben werden, als was wir sie bis jetzt ansehen, als einfache in einander nicht umwandelbare Substanzen, dann müßten wir die uns umgebende Körperwelt in letzter Linie als aus 70 und mehr verschiedenen Materien zusammengesetzt halten.

Den menschlichen Denkgewohnheiten entspricht es aber weit eher, eine einzige Urmaterie anzunehmen und zu glauben, daß die vielen sich uns als einfach und eigenartig darstellenden Grundstoffe nur Erscheinungsformen jenes einen Urstoffes sind.

Thatsächlich hat es auch seit dem Bestehen der wissenschaftlichen Chemie nicht an Versuchen gefehlt, derartigen Ansichten Geltung zu verschaffen. Sie hielten indes den exact ermittelten Thatsachen gegenüber nicht Stand.

Gesetz der Erhaltung der Materie. Wiewohl, wenigstens auf den ersten Blick, die Erfahrung in manchen Fällen dem zu widersprechen scheint, hat sich als ausnahmslos giltig herausgestellt, daß das Gewicht einer jeden Verbindung genau gleich ist der Summe der Gewichte, die ihre Bestandtheile vor der Vereinigung besessen haben. Es gibt daher keinerlei chemische Veränderungen, durch welche die Summe der Gewichte (oder Massen) der im Weltall einmal vorhandenen Stoffe eine Verminderung oder Vermehrung erfahren könnte. Dieser in seiner allgemeinsten Form von dem berühmten französischen Chemiker Antoine Laurent Lavoisier ausgesprochene Satz wird gewöhnlich als das Princip der Erhaltung der Materie bezeichnet.*)

Wir wollen versuchen, gerade an zwei in ihrem äußeren Verlaufe Jedermann bekannten Vorgängen, die sich dem Lavoisier'schen Gesetze anscheinend nicht unterordnen, die Giltigkeit desselben zu zeigen: an der Verbrennung einer Kerze, die unter unseren Augen dahinschwindet, und an dem Samenkorn, das, wachsend und fruchtend, seine Masse unendlich zu vervielfachen scheint.

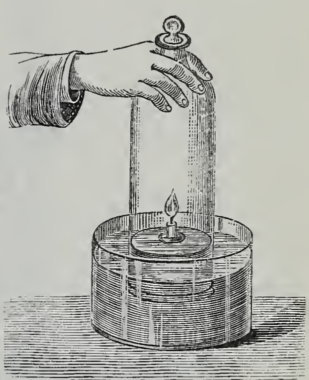
Die gewöhnliche Beobachtung läßt uns auch bei angestrengtester Aufmerksamkeit an der brennenden Kerze nichts weiter erkennen, als das Auftreten von Wärme und Licht, und damit Hand in Hand gehend Verminderung und schließlich vollständigen Verbrauch des Kerzenmaterials. Wir lassen nun den Chemiker mit den Hilfsmitteln seiner Wissenschaft an die Beobachtung dieser Erscheinung herantreten. Er constatirt zunächst, daß sich eine im selben Raume längere Zeit befindliche Glasplatte, über die Kerze gehalten, mit Wassertröpfchen beschlägt, daß sie »schwitzt«. Wäre sie aus einem kälteren Raume eben ins Zimmer gebracht worden, so ließe sich dies einfach damit erklären, daß die feuchtere und wärmere Zimmerluft ihren Wasserdunst in Form flüssigen Wassers an der Platte infolge der Abkühlung durch dieselbe abgesetzt hat. Da aber das Glas die Temperatur des Zimmers hatte, ist diese Erklärung ausgeschlossen. Wir können nichts anderes annehmen, als daß die Luft in der nächsten Umgebung der Flamme feuchter ist als die übrige Luft des Raumes. Daß sie mehr Wasser im Dampfzustande enthalten kann, ist bei ihrer höheren Temperatur nicht zu verwundern. Woher aber

*) Ueber Lavoisier und seine Bedeutung für die Entwicklung der wissenschaftlichen Chemie siehe den historischen Anhang zu diesem Werke.

kommt das Wasser, das sie mehr enthält als die weiter entfernten Theile der Atmosphäre? Es bleibt uns nichts anderes übrig als anzunehmen, daß dieses Wasser durch den Verbrennungsproceß entstanden ist.

Es wird aber durch diesen noch ein anderer gasförmiger Körper gebildet, der der directen Wahrnehmung noch schwerer zugänglich ist, als der leicht condensirbare Wasserdampf. Wir bringen, um dieses zweite Verbrennungsproduct wenigstens mittelbar durch die Wirkung wahrzunehmen, die es auf einen anderen Körper, auf klares Kalkwasser, übt, die brennende Kerze in eine geräumige Flasche und verstöpseln dieselbe. Die anfangs helle Flamme wird bald düster, endlich erlischt sie; wir ziehen den Rest der unverbrannten Kerze heraus und bringen einige Zehntelliter klaren Kalkwassers hinein, verschließen wieder und schütteln um. Fast momentan hat sich die Flüssigkeit getrübt und nach einigem Stehen scheidet sich am Boden des Gefäßes ein feiner weißer Niederschlag ab. Zwar trübt sich Kalkwasser auch an der gewöhnlichen Luft, aber bei weitem nicht so rasch oder in derselben Zeit nicht so stark. Wir können uns davon überzeugen, indem wir in einer zweiten, bloß Luft enthaltenden Flasche dieselbe Quantität Kalkwasser schütteln.

Fig. 1.



Durch die Verbrennung der Kerze ist demnach eine Substanz entstanden, die in derselben Weise wie ein in der atmosphärischen Luft in geringerer Menge enthaltener gasförmiger Körper, die Fähigkeit besitzt, in Kalkwasser jenen weißen Niederschlag zu bilden. Sammeln wir den letzteren und übergießen wir ihn mit Salzsäure, so bemerken wir Aufbrausen; es entwickelt sich ein Gas, in welchem brennende Körper erlöschen. 100 Theile des vollkommen trockenen Präcipitats (Niederschlags) würden beim heftigen Glühen 44 Theile an Gewicht verlieren. Alle diese Eigenschaften kommen aber, wie jeder mit Chemie einigermaßen Vertraute weiß, der Kohlensäure (Kohlendioxyd) zu, beziehungsweise der durch dieses Gas aus Kalk gebildeten Verbindung dem kohlensauren Calcium.

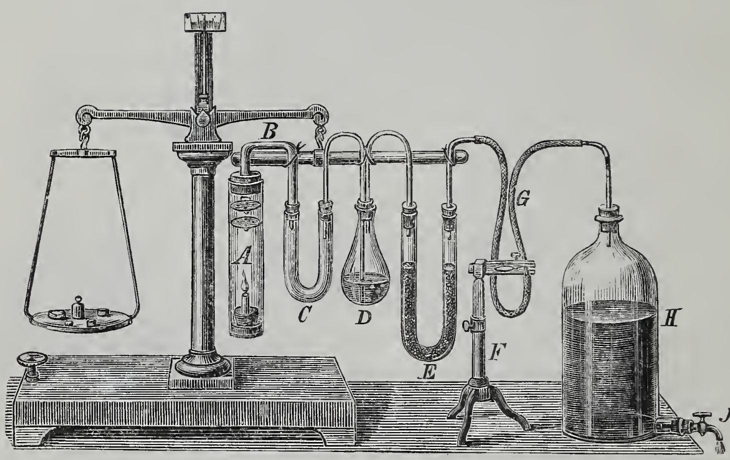
Wir haben somit bewiesen, daß bei Verbrennung unserer Kerze Wasser und Kohlensäure entstehen.

Es läßt sich aber auch zeigen, daß hierzu ein Bestandtheil der Luft, der Sauerstoff, nöthig ist. Wir lassen zu diesem Behufe (Fig. 1) in einem Schälchen ein Stück brennender Kerze auf Wasser schwimmen und stülpen eine Glasglocke so darüber, daß die untere Mündung vom Wasser abgesperrt ist. Während die Kerze brennt, ist durch entsprechendes Niederdrücken der Glocke in der geräumigen Wanne das seitliche Entweichen von Blasen der erwärmten Luft zu verhindern. Wenn die Flamme (infolge eingetretenen Sauerstoffmangels) endlich erloschen und die Glocke ausgekühlt ist, erscheint

ein beträchtlicher Theil des vorher mit Luft erfüllt gewesenen Raumes der Glocke mit Wasser erfüllt. Es ist demnach ein Theil der Luft verbraucht worden. Der Rest hat nicht mehr die Eigenschaften gewöhnlicher Luft. Brennende Gegenstände erlöschen, lebende Thiere ersticken darin. Dieser Rest ist Stickstoff. Der Sauerstoff der Luft ist durch den Verbrennungsproceß scheinbar verschwunden. Aber auch nur scheinbar. Denn in Wirklichkeit ist er in den Verbrennungsproducten, der Kohlensäure und dem Wasser, enthalten. Wenn dem wirklich so ist, dann müssen die Verbrennungsproducte zusammengenommen so schwer sein, wie vorher die Kerze und der der Luft entnommene Sauerstoff.

Genaue Versuche, deren Beschreibung die Grenze dieser Einleitung überschreiten würde, haben dargethan, daß dies wirklich der Fall.

Fig. 2.



Zum mindesten müssen aber, und dies kann hier gezeigt werden, die Verbrennungsproducte schwerer sein, als die Kerze vor der Verbrennung, so daß die Giltigkeit des Gesetzes von der Erhaltung der Materie auch in diesem Falle nicht umgestoßen erscheint.

Wir befestigen diesmal die Kerze, wie aus Figur 2 ersichtlich, in einem Lampencylinder (A), der unten mit einem nicht dicht anschließenden (etwa an der Seite mit Einschnitten versehenen) Stopfen verschlossen ist, während er oben einen gut passenden, einfach durchbohrten Stöpsel trägt, in dessen Bohrung luftdicht das doppelt rechtwinkelig gebogene Verbindungsrohr B eingesetzt ist. Dieses führt in das leere U-förmige Rohr C, in welchem sich ein Theil des bei der beabsichtigten Verbrennung der Kerze bildenden Wassers niederschlagen soll. C steht mit dem Kölbchen D in Verbindung durch eine Röhre, die bis auf den Boden desselben reicht. In dem Kölbchen ist die so außerordentlich wassergierige concentrirte Schwefelsäure enthalten, welche

den Rest des Wassers, das bei der Verbrennung entsteht, zurückhalten soll. Aus D führt eine Verbindungsröhre ins U-Rohr E, welches mit einem Gemenge von Kalk und Aetznatron (Natronkalk) gefüllt ist, das die Eigenschaft besitzt, Kohlendioxyd rasch und in relativ großen Mengen aufzunehmen. Das andere Ende von E ist durch das Kautschukrohr G mit der geräumigen Flasche H zu verbinden, aber erst wenn der ganze Apparat ohne das Kautschukrohr gewogen und die Kerze entzündet und wieder eingesetzt worden ist. Durch Oeffnen des Hahnes I läßt man Wasser ausfließen, wodurch bewirkt wird, daß, unten am Lampencylinder A eintretend, ein Luftstrom den ganzen Apparat durchstreicht, das durch das Brennen der Kerze gebildete Wasser und Kohlendioxyd mit sich führend. Das Wasser bleibt in C und D, das Kohlendioxyd in E zurück. Die Verbrennung kann daher vor sich gehen, ohne daß die gas- und dampfförmigen Producte derselben in die Atmosphäre entweichen, sie bleiben im Apparate und machen ihn schwerer. Und wirklich sieht man, wenn das Ganze mit der unverbrannten Kerze auf der Wage ins Gleichgewicht gesetzt war, nach dem Anzünden und Wiedereinsetzen der Kerze, Durchsaugen von Luft die entsprechende Seite der Wage sinken, wenn nach etwa zehn Minuten der Schlauch abgenommen wird. Die Verbrennungsproducte sind wirklich schwerer, als der Theil der Kerze, durch dessen Verbrennung sie entstanden sind.

Nun zu unserem zweiten Beispiele. Wir legen ein Samenkorn in die Erde und sehen daraus scheinbar neu die Stoffe entstehen, die den Körper der daraus entsprießenden Pflanze ausmachen. In Wirklichkeit aber sind diese Pflanzenstoffe bloß durch Umformung gewisser Bestandtheile des Bodens und der Atmosphäre entstanden, der Phosphorsäure-, Salpetersäure-, Schwefelsäure-, Kieselsäure-Verbindungen des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums, Eisens u. s. w., zum allergrößten Theile aber der Kohlensäure und des Wassers. Gerade so viel, als das Samenkorn durch das Wachsthum zugenommen, wurde dem Boden und der Atmosphäre entzogen. Das Gesetz der Erhaltung der Materie tritt auch hier in Kraft. Ueberdies ist es ja seit seiner Entdeckung durch das Studium zahlloser chemischer Processe unzählige Male bestätigt worden.

Das Gesetz der bestimmten Verbindungs-Gewichtsverhältnisse. Die Herstellung von Gemischen ist in keinerlei Weise an bestimmte Mengenverhältnisse der Ingredienzien gebunden. Nicht so die Zusammensetzung chemischer Verbindungen, gleichgiltig, ob sie in reinem Zustande in der Natur vorhanden sind oder künstlich dargestellt, und einerlei, wie sie dargestellt werden. Wir können die in ihnen enthaltenen Bestandtheile immer nur in einem bestimmten unveränderlichen Gewichtsverhältnisse abscheiden. Wir können umgekehrt diese Bestandtheile auch nur in diesem selben Gewichtsverhältnisse zur selben Verbindung vereinigen. Was von dem einen oder dem anderen darüber hinaus angewendet wird, bleibt unverbunden, wenn nicht eine andere Verbindung mit anderen Gewichtsverhältnissen der Bestandtheile entsteht.

Seit man überhaupt imstande ist, diese Verbindungen genau zu analysiren (in ihre Bestandtheile zu zerlegen), hat man z. B. im reinen Wasser nie mehr, noch weniger gefunden, als dem Gewichte nach 88·88 Procent Sauerstoff und 11·11 Procent Wasserstoff oder für je einen Theil des letzteren 8 Theile des ersteren. Wenn man 8 Theile Sauerstoff mit 2 Theilen Wasserstoff mischen und sie in geeigneter Weise versuchen würde, zu vereinigen, man würde 9 Gewichtstheile Wasser erhalten und 1 Gewichtstheil Wasserstoff bliebe unverbunden übrig.

Wäre der Sauerstoff über das Verhältniß 8 : 1 im Ueberschusse vorhanden, so würde eben dieser Ueberschuß als unveränderter Sauerstoff zurückbleiben.

Ein anderes Beispiel: 100 Gramm Kupferpulver nehmen, im Sauerstoff- oder Luftstrome genügend lange geglüht, um 25·31 Gramm zu, indem sich schwarzes Kupferoxyd bildet, der Ueberschuß des Sauerstoffes entweicht. Man kann nun Kupferoxyd auch auf anderem Wege herstellen, aber immer enthält es 79·79 Procent des Metalls und 20·21 Procent Sauerstoff, oder, was dasselbe ist, in 125·31 Gewichtstheilen 100 Theile Kupfer und 25·31 Theile Sauerstoff.

Das Gewichtsverhältniß der Bestandtheile im Kupferoxyd ist demnach, sowie vorhin, das der Elemente des Wassers, unter allen Umständen ein unveränderliches.

Wir haben in diesen beiden Beispielen Gelegenheit gehabt, von der Bildung von Verbindungen aus ihren Bestandtheilen und von ihrer Zerlegung in dieselben zu sprechen. Man bezeichnet erstere gewöhnlich als Synthese, letztere als Analyse. Die Analyse kann bis auf die Elemente herabgehen, dann ist sie eine Elementaranalyse oder — sich bloß auf die unmittelbaren Bestandtheile erstreckend — Immediatanalyse. Die unmittelbaren oder näheren Bestandtheile können noch immer zusammengesetzter Natur sein und daher Gegenstand einer weiteren analytischen Untersuchung. Der Zweck der Analyse kann endlich bloß darauf gerichtet sein, zu ermitteln, welche Bestandtheile in einer zusammengesetzten Substanz enthalten sind, aber nicht wie viel davon — qualitative Analyse, oder sie bezweckt auch die Ermittlung der Gewichtsmengen der Bestandtheile — quantitative Analyse.

Die qualitative Analyse muß selbstverständlich immer vorausgehen.

Es ist selbst bei der Elementaranalyse nicht immer nothwendig, die Elemente selbst aus den zu untersuchenden Objecten abzuscheiden. Es genügt vollkommen, wenn man sie in Form solcher Verbindungen isolirt, von denen man weiß, daß und wie viel sie von den betreffenden Grundstoffen enthalten.

Wir wollen beispielsweise zeigen, wie die quantitative Analyse des Kupferoxyds durchgeführt werden kann.

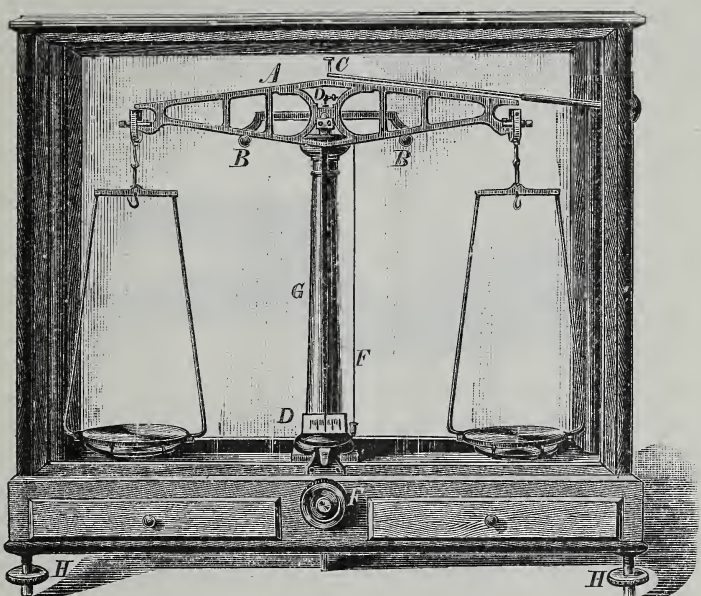
Wenn man diese Verbindung in vollkommen trockenem Zustande glüht, während trockener Wasserstoff über dieselbe streicht, so erhält man schließlich zwar alles in ihr enthaltene Kupfer als Metall, der Sauerstoff entweicht aber, an Wasserstoff gebunden, als Wasserdampf. Kupferoxyd, Kupfer und das Wasser können genau gewogen werden. 100 Theile des Oxyds liefern so 79·79 Theile Kupfer und 22·74 Theile Wasser. Wir wissen bereits, daß $^8/_9$ des Wassers aus Sauerstoff bestehen. Der erhaltenen Wassermenge entsprechen also 20·21 Theile Sauerstoff, welche im Kupferoxyde enthalten waren.

Neben der Kenntniß der Methoden, welche dazu dienen, die Bestandtheile der Verbindungen scharf, sei es als solche, sei es in Form genau gekannter Verbindungen, abzu-

scheiden, ist dem analytischen Chemiker eine nicht geringe Geduld, Umsicht und manuelle Fertigkeit unentbehrlich, die ihn allein in den Stand setzen, die abgeschiedenen Substanzen in möglichster Reinheit mit dem geringstmöglichen Verluste zur Wägung zu bringen. Das unentbehrlichste Instrument des Analytikers ist eine richtig zeigende und dabei möglichst empfindliche Wage. Die gebräuchlichste Form derselben zeigt Figur 3.

Diese Wage besteht aus einem gleichmäßig dichten Wagebalken aus vergoldetem Messing A, der in der Mitte von einem dreikantigen Stahlprisma, dessen scharfe Kante nach unten gerichtet ist, durchsetzt wird. Wenn die Wage in Betrieb ist, ruht diese Schneide auf einer Platte von polirtem Achat. An den Enden des möglichst leicht gearbeiteten, dabei aber doch möglichst starren Wagebalkens sitzen, die scharfe Kante nach aufwärts (Fig. 4), Stahlprismen, an denen in Bügeln die Schalen hängen.

Fig. 3.



Jener Theil des Bügels, der auf der Schneide des Prismas spielt, besteht aus einer hohlgeschliffenen Achat- oder Carneolplatte. Die beim Spiele der Wage sich reibenden Theile, die bei einer guten Wage besonders leicht beweglich sein müssen, bestehen aus besonders harten und ungleichartigen Materialien (Stahl und Achat), um einer schnellen Abnützung vorzubeugen und die Reibung thunlichst zu vermindern. Um die Wage zu schonen, ist eine sogenannte Arretirungsvorrichtung angebracht, welche den Wagebalken von seiner Unterlage abhebt und die Schneiden, an denen die Schalen hängen, entlastet. Dreht man an dem Knopfe F nach rechts, so wird vermittelst Excenter und Hebelübertragung durch die hohle Säule G hindurch eine Gabel gehoben, welche mit ihren Zinken B den Balken faßt und von der Achatplatte abhebt. Durch die Drehung desselben Knopfes wird auch unter jeder Wagschale eine Platte gehoben, die die Schale stützt und so bewirkt, daß dieselbe nicht mit ihrem vollen Gewichte an den Endschneiden des Balkens zieht. Es ist Regel, die Wage nur dann spielen zu lassen, wenn man bei den Wägungen sehen will, ob sie sich im Gleichgewichte befindet, sie aber sonst immer arretirt zu lassen.

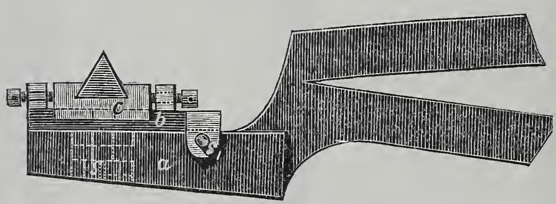
Zur Auswägung der kleinsten Gewichte unterhalb 0·01 Gramm dient die sogenannte Reitervorrichtung, vermittelst welcher bei geschlossenem Wagkasten ein Drahthaken aus Gold oder Aluminium an jeder beliebigen Stelle des Wagbalkens aufgesetzt werden kann. Dieser Drahthaken — der Reiter — wiegt, am Ende des Balkens aufgesetzt, also auf der Schale 0·01 Gramm, wirkt hingegen in einem Zehntel der Länge des Wagbalkenarmes aufgesetzt, nach dem bekannten Hebelgesetze nur mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes, das heißt gerade so viel, als ob man auf die Wagschale 0·001 Gramm aufgelegt hätte.

Die Balken feiner Wagen besitzen eine Hundertsteltheilung, so daß man je nach der Stellung des aufgesetzten Reiters damit die Wirkung 0·0001 bis 0·01 Gramm erzielen kann.

Die Verschiebung, beziehungsweise Abhebung des Reiters erfolgt durch die mit dem Haken C versehene Stange, welche verschiebbar und drehbar die Wand des Gehäuses der Wage durchsetzt. Wenn die Wage im Gleichgewichte und nicht arretirt ist, schwingt ihre vor der Scala D befindliche Zunge derart, daß das Mittel zweier Schwingungen nach einer Seite gleich ist der zwischenliegenden Schwingung nach der anderen.

Die Schraubenfüße H dienen dazu, die Wage so aufzustellen, daß die Säule G genau vertical steht. Die richtige Stellung wird durch das Loth F beurtheilt.

Fig. 4.



Die Wage ist, um sie vor Staub und den Rost erzeugenden Dämpfen in der Luft der Laboratorien zu schützen, von einem Glasgehäuse umgeben. Die üblichen Wagen geben bei einer Gesammtbelastung von 200 Gramm noch 0·0001 Gramm an, das ist ein Zweimillionstel der Belastung. Die Gewichte, deren man sich bedient, sind aus vergoldetem Messing, die kleineren aus Platin und müssen auf's genaueste justirt sein.

Das in bestimmter Form zuerst von Henry Dalton ausgesprochene Gesetz der bestimmten unveränderlichen Verbindungs-Gewichtsverhältnisse besagt, daß zwei oder mehrere Elemente zu einer bestimmten Verbindung bloß in einem unveränderlichen Gewichtsverhältnisse zusammentreten. Es schließt aber nicht aus, daß sich zwei oder mehrere Grundstoffe in mehreren Verhältnissen vereinigen, allerdings zu ebenso vielen, von einander verschiedenen Verbindungen. Für jede derselben existirt dann nur ein gerade für sie charakteristisches unveränderliches Gewichtsverhältniß der Bestandtheile.

So ist außer dem Wasser, welches 88·88 Procent Sauerstoff und 11·11 Procent Wasserstoff enthält, noch eine andere Verbindung dieser beiden einfachen Stoffe, das Wasserstoffsuperoxyd mit 94·12 Procent Sauerstoff und 5·88 Procent Wasserstoff bekannt. Außer dem Kupferoxyd kennt man noch das Kupferoxydul. Für die erste Verbindung ist der Gehalt von 79·79 Procent Kupfer und 20·21 Procent Sauerstoff, für die zweite von 88·76 Procent des Metalls und 11·24 Procent Sauerstoff charakteristisch.

In ähnlicher Weise existiren fünf verschiedene Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff, drei Oxyde des Eisens, fünf Sauerstoffverbindungen des Mangans, zwei Verbindungen von Phosphor und Chlor u. s. w. In die Körper, welche bloß Kohlenstoff und Wasserstoff in verschiedenen Gewichtsverhältnissen enthalten, zählen die Kohlenwasserstoffe, soweit sie bereits mehr oder weniger genau studirt sind, allein nach Hunderten.

Die Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile von Verbindungen, die sich bloß durch die Menge, nicht aber durch die Art der in ihnen enthaltenen Grundstoffe unterscheiden, zeigen bei eingehender Vergleichung einen merkwürdigen inneren Zusammenhang. Dieser wird ausgedrückt durch das

Gesetz der vielfachen Verbindungs-Gewichtsverhältnisse. Um die Bedeutung desselben zu erfassen, wenden wir uns wieder den beiden Paaren von Verbindungen zu, die uns bereits als Beispiele gedient haben: dem Wasser und Wasserstoffsuperoxyd, sowie dem Kupferoxydul und dem Kupferoxyd.

Die Beziehung der beiden Verhältnisse 88·88 Procent Sauerstoff zu 11·11 Procent Wasserstoff einerseits und 94·12 Procent Sauerstoff zu 5·88 Procent Wasserstoff andererseits, wie sie beim Wasser und Wasserstoffsuperoxyd constatirt wurden, wird uns ohne weiteres ersichtlich, wenn wir die Sauerstoffmengen berechnen, die in beiden Verbindungen mit gleichen Mengen, z. B. mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbunden sind. Diese betragen im Wasser 8, im Wasserstoffsuperoxyd 16 Gewichtstheile.

Führen wie dieselbe Rechnung für Kupferoxydul und Kupferoxyd durch, so finden wir, mit je einem Gewichtstheile Kupfer verbunden, in jenem 0·1266, in diesem 0·2532 Theile Sauerstoff enthalten, also in der zweiten Verbindung gerade doppelt so viel, als in der ersten.

Die in den vier sauerstoffreicheren Stickstoffoxyden vorhandenen Sauerstoffmengen betragen der Reihe nach zwei-, drei-, vier- bis fünfmal soviel, als in der fünften, dem sauerstoffärmsten Stickoxyde davon enthalten ist.

Aus diesen und zahlreichen ähnlichen Fällen ist nun von Dalton der allgemeine Satz abgeleitet worden: Wenn sich zwei oder mehrere Elemente, A, B, C . . . ., in mehreren Gewichtsverhältnissen mit einander (zu ebenso vielen Verbindungen) vereinigen, so verhalten sich die durch gleiche Mengen von A gebundenen Mengen von B, C . . . . zu einander, wie ganze, einfache Zahlen.

Das Gesetz der unveränderlichen und das der vielfachen Verbindungs-Gewichtsverhältnisse werden gewöhnlich vereinigt als das Dalton'sche Gesetz bezeichnet, nach ihrem Entdecker, dem unsterblichen Henry Dalton, dem, wie wir noch sehen werden, die Chemie die wichtigsten und grundlegenden Sätze zu danken hat.

Aus dem Dalton'schen Gesetze folgt ohne weiteres, daß die Elemente in ihren Verbindungen sich gegenseitig nur in bestimmten unveränderlichen Gewichtsmengen oder deren Vielfachen ersetzen können. Es ist dies sozusagen nur eine andere Art, das Gesetz von Dalton auszudrücken.

100 Theile Kupferoxyd liefern, wie bereits erwähnt, durch Glühen im Wasserstoffstrome immer 79·79 Theile Kupfer und 22·73 Theile Wasser oder Wasserstoffoxyd. In letzterem ist an die Stelle des Kupfers Wasserstoff mit dem Sauerstoff in Verbindung getreten, und zwar an die Stelle von 79·79 Theilen des ersteren $^1/_9$ des gebildeten Wassers, also 2·53 Theile Wasserstoff.

Man kann sagen, 2·53 Theile Wasserstoff sind imstande, 79·79 Theile Kupfer zu ersetzen oder 1 Gewichtstheil Wasserstoff kann nur durch 31·6 Gewichtstheile Kupfer ersetzt werden.

Aus 100 Gewichtstheilen Kupferoxydul werden beim Glühen in Wasserstoff 88·76 Theile Kupfer gebildet und 12·64 Theile Wasser. Wenden wir die beim Kupferoxyd angewandte Rechnungsart an, so finden wir, daß hier 1 Theil Wasserstoff für 63·2 Theile Kupfer eingetreten ist, also hier gerade die doppelte Menge, wie beim Kupferoxyd.

Umgekehrt kann man auch sagen, daß 31·6, beziehungsweise 63·2 Theile Kupfer imstande sind, 1 Theil Wasserstoff zu ersetzen.

In ähnlicher, hier nicht weiter auszuführender Weise lassen sich auch die Gewichtsmengen vieler anderer Elemente direct bestimmen, die für je einen Gewichtstheil Wasserstoff in seinen Verbindungen einzutreten vermögen. Mitunter müssen hierzu auch verwickelte Umwege eingeschlagen werden.

Die so ermittelten Gewichtsmengen der Grundstoffe sind zugleich jene, in denen sie sich gegenseitig in ihren Verbindungen ersetzen. Man nennt sie daher Ersatzgewichte oder Aequivalente. Sie sind in der Zahlen-Columne II der früher gegebenen Elementartabelle enthalten.

Unter Ersatzgewichten oder den Aequivalenten der Grundstoffe versteht man daher jene Zahlen, welche die Gewichtsmengen ausdrücken, in welchem die Elemente je einen Gewichtstheil Wasserstoff oder sich selbst gegenseitig in den Verbindungen vertreten können. Die Aequivalente drücken gleichzeitig die Gewichtsverhältnisse aus, in welchen sich die einfachen Stoffe mit je einem Gewichtstheile Wasserstoff oder der diesen vertretenden Menge eines anderen Elementes verbinden. Sie werden daher auch Verbindungsgewichte genannt.

Greifen wir aus der Reihe der Aequivalentzahlen etwa 35·5, 16 und 23 heraus, die in derselben Reihenfolge dem Chlor, dem Schwefel und dem Natrium zugehören, so bedeuten diese Zahlen nicht bloß, daß von den zugehörigen Grundstoffen die dadurch ausgedrückten Mengen nothwendig sind, um in irgend welchen Wasserstoffverbindungen je ein Gewichtstheil Wasserstoff zu ersetzen, sondern auch daß 35·5 Theile Chlor erforderlich sind, um in irgend welchen Verbindungen des Schwefels von diesem 16 Gewichtstheile und in den Natriumverbindungen 23 Gewichtstheile Natrium zu substituiren. In weiterer Folge sind 16 Gewichtstheile Schwefel 23 Gewichtstheilen des Natriums äquivalent. Endlich geben diese Zahlen an, daß Wasserstoff, Chlor, Schwefel und Natrium sich in den durch sie angegebenen Mengen-

verhältnissen oder in deren Vielfachen in den verschiedensten Combinationen mit einander verbinden und niemals in anderen Proportionen. So bestehen 36·5 Gewichtstheile Chlorwasserstoff aus 1 Theil Wasserstoff und 35·5 Theilen Chlor. 17 Theile Schwefelwasserstoff aus 1 Theil Wasserstoff und 16 Theilen Schwefel, 58·5 Theile Chlornatrium (Kochsalz) aus 35·5 Theilen Chlor und 23 Theilen Natrium, 37 Theile Schwefelnatrium aus 16 Theilen Schwefel und 23 Theilen Natrium u. s. w.

Es muß ganz besonders hervorgehoben werden, daß alle bisher besprochenen Gesetzmäßigkeiten nichts sind, als der nackte Ausdruck einer durch unzählige quantitative Versuche gewonnenen Erfahrung.

Es liegt schlechterdings nichts bloß Angenommenes oder bloß Vermuthetes darin. Diese Gesetze werden bestehen bleiben, welche Form immer in der Zukunft das theoretische Lehrgebäude der Chemie annehmen wird.

Dalton hat mit außerordentlichem Scharfsinne versucht, vermittelst seiner atomistischen Hypothese diese auffallenden Erscheinungen zu erklären. Seine Theorie soll nun in der Form, die sie im Laufe der nachfolgenden Entwicklungsperioden der Wissenschaft bis heute angenommen hat, als die »atomistisch-moleculare Hypothese« dem Leser vorgeführt und in ihrem Lichte das Gesetz der unveränderlichen und vielfachen Verbindungs-Gewichtsverhältnisse, sowie einige andere wichtige Regelmäßigkeiten, über die bisher noch nicht gesprochen wurde, betrachtet werden.

Die moderne atomistisch-moleculare Hypothese. Alle Körper werden aus gesonderten Molecülen (Massentheilchen) und diese aus Atomen (untheilbare Körperchen) bestehend, angenommen. Schon die Molecüle sind so außerordentlich klein zu denken, daß sie sich einzeln der directen Wahrnehmung entziehen und wahrscheinlich, trotz der etwa noch eintretenden Verfeinerung der Hilfsmittel der Wissenschaft, für alle Zukunft entziehen werden. Als Theile der Molecüle müssen die Atome selbstverständlich noch geringere Dimensionen besitzen. Auch den Atomen kommt innerhalb der Molecüle gesonderte Raumerfüllung zu.

Sie werden, so lange sie sich in einer gewissen außerordentlich klein gedachten Entfernung befinden, durch ihre gegenseitige Anziehung verhindert, sich über eine größere (aber noch immer minimale) Strecke von einander zu entfernen, können aber innerhalb dieser Distanz jedes für sich (schwingende, vielleicht auch rotirende) Bewegungen ausführen. Gleichzeitig machen aber auch die Atome des Molecüls als Ganzes die Bewegungen des letzteren mit. Die Atome, und darum auch die Molecüle, müssen als körperliche Theilchen angesehen werden, begabt mit den allgemeinen Merkmalen der Körperlichkeit: Schwere und Raumerfüllung. Das letztgenannte Merkmal schließt in sich, daß der Raum, der von irgend einem Atome erfüllt wird, nicht gleichzeitig von einem anderen eingenommen werden kann, weiterhin, daß den Atomen irgend eine Form und irgend eine Größe zukommen müsse. Es fehlen aber bis nun sichere Anhaltspunkte, um die Form der Atome und Molecüle zu

beurtheilen. Ebensowenig ist etwas über die Größe der Atome nur zu vermuthen, während die Größe der Molecüle auf speculativem Wege grob angenähert bestimmt wurde. Der uns zur Verfügung stehende Raum und die Schwierigkeit, dieselben gemeinverständlich und dabei kurz darzustellen, verbieten uns, den diesbezüglichen scharfsinnigen Speculationen von Loschmidt, Thomson, Maxwell, Lothar und O. E. Meyer, Naumann und Anderen zu folgen, die schließlich zu einer beiläufigen Schätzung des Durchmessers eines Gasmolecüls führten. Die Größe, zu welchen diese Forscher auf ganz verschiedenen Wegen gelangten, lag immer in der Nähe von einem Millionstel Millimeter. Weiterhin wurde geschätzt, daß ein Tausendstel Gramm gasförmiger Substanzen 1 bis 100 Trillionen und darüber Molecüle enthält, Zahlen, für die uns eine klare Vorstellung bereits nicht mehr möglich ist. Zwar ist auch das Gewicht der Atome an sich unbekannt, aber die Thatsachen, welche zur Aufstellung der atomistischen Lehre drängten, fordern anzunehmen, daß den Atomen verschiedener Grundstoffe, verschiedene absolut unveränderliche Gewichte zukommen. Dem Gesetze der Erhaltung der Materie zufolge muß weiterhin angenommen werden, daß das Gewicht irgend eines Molecüls der Summe der Gewichte der in ihm enthaltenen Atome gleich sein muß.

Begriff des Molecüls. Genauer definirt, ist ein Molecül die kleinste Menge einer homogenen Substanz, die, noch mit den letzterer eigenthümlichen Eigenschaften begabt, existiren kann. Wir können z. B. Quecksilberoxyd ins feinste Pulver verwandeln und doch wird jedes Staubtheilchen davon noch Quecksilberoxyd sein. Da es zum Wesen des Quecksilberoxyds gehört, sowohl aus Quecksilber und Sauerstoff gebildet, als auch in diese Stoffe zerlegt werden zu können, muß auch das feinste Staubtheilchen der Verbindung noch aus diesen Elementen bestehen. Es gäbe, noch weiter getheilt, möglicherweise noch kleinere Quecksilberoxydtheilchen. Endlich aber müssen wir an ein Partikelchen kommen, welches bei weiterer Theilung in mindestens ein Quecksilber- und ein Sauerstofftheilchen zerfällt. Das Quecksilberoxydtheilchen hat nun aufgehört zu existiren. An seiner Stelle bestehen nun seine ungleichartigen Bestandtheile.

Jenes Quecksilberoxydtheilchen nun, welches nicht mehr weiter getheilt werden kann, ohne seine Quecksilberoxydexistenz zu verlieren, welches bei weiterer Theilung in Verschiedenartiges zerfällt, ist ein Molecül dieser Verbindung.

Diese Betrachtung zeigt auch, daß innerhalb der Quecksilberoxydmolecüle die Sauerstoff- und Quecksilbertheilchen jedes für sich, und nicht etwa ineinander geflossen, Raum beanspruchen. Sonst wäre es ja nicht möglich, durch die äußerste Theilung — gewissermaßen einen Schnitt, den wir durch's Molecül führen — hier eine und dort eine andere, davon ganz verschiedene Materie zu erhalten.

Was hier vom Molecüle des Quecksilberoxyds gesagt wurde, ist mit selbstverständlichen Aenderungen auch auf die Molecüle aller anderen Verbindungen zu übertragen.

Auch die Elemente sind wie die Verbindungen aus Molecülen bestehend zu denken. Bei einigen wenigen (Zink, Cadmium, Quecksilber) sind diese nicht weiter theilbar. Die Molecüle von weitaus den meisten Elementen bestehen — wenigstens bei nicht extrem hohen Temperaturen — aus mehreren Atomen. Was sie von den Verbindungsmolecülen unterscheidet, ist bloß die Gleichartigkeit der in ihnen enthaltenen Atome, gegenüber der Verschiedenartigkeit der Bestandtheile der Massentheilchen der Verbindungen.

Begriff des Atoms. Atome sind die kleinsten mit unseren Mitteln nicht mehr theilbaren Theilchen der Grundstoffe, denen wegen ihrer Körperlichkeit und wegen ihrer Untheilbarkeit unveränderliche Gewichte, die für die Atome verschiedener Elemente verschieden sind, zukommen müssen. Vermöge einer in ihnen wirkenden, ihrem innersten Wesen nach noch nicht erkannten Ursache sind sie befähigt, sich zu Gruppen von gleichartigen oder ungleichartigen Atomen, zu Atomsystemen, zu Molecülen, zu vereinigen, welche sich dann wie ein Ganzes verhalten. Der in der Chemie eingebürgerte Sprachgebrauch bezeichnet dies als die Fähigkeit der Atome, sich vermöge ihrer chemischen Anziehungskraft, Verwandtschaft, Affinität zu verbinden. Die Untheilbarkeit der Atome führt nothwendigerweise zum Schlusse, daß in keinem Molecüle Bruchtheile von Atomen enthalten sein können. Damit ist auch schon gesagt, daß die kleinste Menge eines Elementes, die in einem Molecüle irgend einer seiner Verbindungen enthalten sein kann, ein Atom desselben ist. Wir werden sehr bald sehen, daß diese schon aus dem Begriffe des Atoms hervorgehende Schlußfolgerung zu einer einwurfsfreien Bestimmung, zwar nicht der absoluten Gewichte der Atome selbst, wohl aber des Verhältnisses der Atomgewichte der Elemente, führt.

Begriff des relativen Atomgewichtes. Es ist zwar versucht worden, auf dem Wege der Speculation das absolute Gewicht von Atomen einzelner Elemente zu bestimmen. Den Ergebnissen solcher Ueberlegungen — so geistreich sie an sich sein mögen — kommt aber bloß der Wert etwa einer sehr beiläufigen Schätzung zu. Es ist bis jetzt durchaus nicht sicher ermittelt, wie viel das Atom irgend eines Elementes etwa in Bruchtheilen von Milligrammen wägt. Wohl aber kennt man jene Werte, und zwar bei den meisten Elementen recht genau, welche angeben, wie vielmal ein Atom irgend eines Grundstoffes schwerer ist als das Atom eines anderen. Wie diese Größen experimentell ermittelt werden, soll später gezeigt werden. Wir wollen vorläufig dieselben als gegeben annehmen und an einigen concreten Fällen ihre Bedeutung erläutern.

Man weiß, daß ein Atom Wasserstoff 16mal leichter ist als ein Atom Sauerstoff, aber 32mal leichter als ein Atom Schwefel. Das relative Atomgewicht des Sauerstoffes gegen Wasserstoff ist daher 16, das des Schwefels gegen Wasserstoff 32. Man könnte natürlich auch das relative Atomgewicht des Schwefels gegen Sauerstoff angeben wollen. Es beträgt 2, weil, wie die gegebenen Zahlen zeigen, das Schwefelatom zweimal schwerer

ist als das Sauerstoffatom. Der das relative Atomgewicht angebende Zahlenwert hat nur dann einen Sinn, wenn gesagt wird, mit welchem anderen Atome man ein bestimmtes Atom in Bezug auf sein Gewicht vergleicht. Dieser Zahlenwert wäre, wie wir oben gesehen haben, bei den Atomen eines und desselben Elementes ein anderer, wenn das Vergleichsatom ein anderes wäre.

Dies würde zu einer unnöthig schwerfälligen Ausdrucksweise führen. Man vergleicht daher jetzt allgemein die Gewichte der Atome aller Elemente mit dem des Wasserstoffes, weil dessen Atomgewicht das kleinste ist. Daß der Wasserstoff das Vergleichselement ist, wird stillschweigend als bekannt vorausgesetzt und daher fast nie ausdrücklich erwähnt. Die in Columne IV der Tabelle der Elemente verzeichneten relativen Atomgewichte geben daher an, für wie vielmal schwerer als ein Atom Wasserstoff man das Atom des betreffenden Elementes hält.

Begriff des Moleculargewichtes. Gemäß dem Principe der Erhaltung der Materie muß das absolute Gewicht irgend eines Molecüls identisch sein mit der Summe der absoluten Gewichte der darin enthaltenen Atome und das relative Moleculargewicht mit der Summe der relativen Gewichte seiner Bestandtheile. Das relative Moleculargewicht zeigt daher an, wie vielmal schwerer die zu einem Molecüle verbundenen Atome zusammengenommen, demnach auch wie vielmal schwerer das Molecül ist als 1 Atom Wasserstoff.

Der Kürze halber bezeichnet man die relativen Gewichte der Atome und Molecüle, welche nach dem Gesagten bloße Verhältnißzahlen und keine absoluten Werte darstellen, d. h. nur in Bezug zu einander, nicht aber jede für sich Bedeutung beanspruchen können, als Atomgewichte und Moleculargewichte schlechtweg, ohne aber an ihre eigentliche Bedeutung zu vergessen.

Ermittelung des Atomgewichtes. Wären uns die (relativen) Moleculargewichte aller Verbindungen eines Elementes bekannt und hätten wir durch die Analyse ermittelt, wie viel von dem betreffenden Elemente in solchen Gewichtsmengen dieser Körper enthält, wie sie durch die Moleculargewichte ausgedrückt worden, so könnten wir entscheiden, welches davon das kleinste in je einem Molecüle vorkommende Gewicht des Elementes einer seiner Verbindungen ist. Dieses kleinste Gewicht drückt aus, wie vielmal schwerer eine nicht weiter theilbare Masse, demnach ein Atom des Elementes ist als ein Atom Wasserstoff. Dieses Gewicht ist identisch mit dem (relativen) Atomgewichte des Elementes.

Ein Beispiel soll dies näher erläutern. Es sind, nach einer Methode, die noch besprochen werden soll, die Moleculargewichte einer ungemein großen Zahl von Verbindungen des Kohlenstoffes festgestellt worden. Die Analyse derselben hat gezeigt, daß Mengen derselben, die sich verhalten wie eben diese Moleculargewichte, niemals weniger enthalten als 12 Gewichtstheile Kohlenstoff; es muß nun dafür ein Grund vorhanden sein. Dieser besteht in nichts

anderem, als daß eine Masse Kohlenstoff, die 12mal schwerer ist als die Einheit der Moleculargewichte, d. i. 1 Atom Wasserstoff, nicht weiter theilbar ist. Mit anderen Worten: ein Atom Kohlenstoff ist 12mal schwerer als ein Atom Wasserstoff; das Atomgewicht des Kohlenstoffes ist 12. Dabei muß aber der Vorbehalt gemacht werden, daß auch in Zukunft keine Kohlenstoffverbindung bekannt werden wird, die in einem Moleculargewichte weniger wie 12 Gewichtstheile Kohlenstoff enthält. Würde aber, was aller Wahrscheinlichkeit nach ausgeschlossen ist, eine solche Verbindung entdeckt werden, etwa eine, die pro Moleculargewicht 6 Theile Kohlenstoff enthielte, so müßte 6 als Atomgewicht dieses Grundstoffes angenommen werden. Hielte man nämlich trotzdem an 12 fest, so müßte man ja annehmen, daß die neue Verbindung $^1/_2$ Atom Kohlenstoff im Molecül enthielte, was dem Begriffe des Atoms als etwas Untheilbarem widerspricht.

Die unbedingte Voraussetzung dieser Art der Atomgewichtsbestimmung ist, wie wir gesehen haben, die Kenntniß, wenn nicht aller, so doch sehr vieler Moleculargewichte von Verbindungen des betreffenden Elementes. In ganz einwurfsfreier Weise kann die Moleculargewichtsbestimmung indes nur bei solchen Verbindungen und Elementen ausgeführt werden, welche, sei es bei niedriger oder höherer Temperatur, chemisch unverändert als Gase bestehen können. Um den Grund davon, und um die auf einer ganz bestimmten Eigenthümlichkeit der Gase beruhende Methode der Moleculargewichtsbestimmung begreifen zu können, müssen wir unsere Aufmerksamkeit ein wenig dem physikalischen und chemischen Verhalten der Körper in gasförmigem Zustande zuwenden.

Der Gaszustand. Eine Substanz wird ein Gas genannt, wenn sie die Fähigkeit besitzt, jeden noch so großen, ihr dargebotenen Raum zu erfüllen und dabei auf die diesen Raum allseitig umschließenden festen Wände einen Druck auszuüben, der mit steigender Temperatur und auch mit der Dichte des Gases sich gleichmäßig ändert. Wäre irgend ein (vollkommenes) Gas in einem Gefäß hermetisch eingeschlossen, und würde darin von 0° C. bis 1° C. erwärmt, so würde der Druck auf die Gefäßwände um $^1/_{273}$ seiner ursprünglichen Größe vermehrt werden, bei doppelt so starker Erwärmung um $^2/_{273}$, bei dreifacher $^3/_{273}$ u. s. w. Bei allen wahren Gasen entspricht einer gleichen Temperaturzunahme auch eine gleiche Druckzunahme.

Ist das Gas in ein Gefäß eingeschlossen, welches bei der geringsten Druckzunahme sich diesem entsprechend vergrößern kann, dann wird man wahrnehmen, daß für die Temperaturzunahme von 0° C. auf 1° C. eine Volumzunahme des Gefäßes und damit des Gases um $^1/_{273}$ des ursprünglichen eintritt, bei Erwärmung von 0° C. auf 2° C. um $^2/_{273}$ und so fort ganz proportional der Temperaturzunahme.

Wird endlich das Gas zusammengedrückt, so ist der von ihm ausgeübte Druck gerade doppelt so groß, wenn es auf die Hälfte seines ursprünglichen Raumes comprimirt worden ist und im allgemeinen so vielmal größer als der

Raum, auf den es gebracht wird, gegen den ursprünglichen kleiner ist. Wenn der Raum, den eine gegebene Gasmenge einnimmt, auf die Hälfte, ein Drittel, ein Viertel verkleinert wird, indem man das Gas zusammendrückt, wird bewirkt, daß die kleinsten Theilchen des Gases dichter zusammenrücken, seine Dichte wird also verdoppelt, verdreifacht, vervierfacht. Man kann also auch sagen: Der Druck, den ein Gas auf die Gefäßwände ausübt, ist gerade proportional seiner Dichte, diese aber verhält sich umgekehrt wie der von einer und derselben Gasmenge eingenommene Raum. Je kleiner dieser, um so größer jene. Diese gegenseitigen Beziehungen zwischen Druck, Dichte, Volumen und Temperatur sind bei allen Gasen bis auf minimale Unterschiede ganz gleich.

Das geschilderte, gleichartige, physikalische Verhalten aller (vollkommenen) Gase hat schon 1811 Amadeo Avogadro veranlaßt, den ingeniösen Gedanken auszusprechen: Bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke enthalten alle vollkommenen Gase in gleichen Raumtheilen eine gleiche Anzahl von Molecülen.

Anfangs wenig beachtet, hat sich diese Regel von Avogadro allmählich immer mehr Geltung verschafft. Sie bildet heute die Grundlage für das Verständniß einer großen Zahl physikalischer und chemischer Erscheinungen und ist zu einer der fruchtbringendsten Ideen in der Geschichte der Physik und Chemie geworden.

Im Vereine mit der Bewegungstheorie der Gase (kinetischen Gastheorie), welche allerdings Avogadro noch nicht bekannt war, legt sie vor allem die Ursachen des gleichartigen Verhaltens der Gase gegen Druck und Temperatur vollkommen bloß.

Die kinetische Gastheorie nimmt an: Ein vollkommenes Gas ist ein Körper, dessen Molecüle so weit von einander entfernt sind, daß sie gegenseitig nicht oder kaum mehr anziehend aufeinander wirken können; die Gasmolecüle durcheilen, eines unabhängig vom anderen, geradlinig mit gleichförmiger Geschwindigkeit den Raum, bis entweder Zusammenstoß mit anderen Molecülen, die ihre Bahn kreuzen oder mit der festen Wand des einschließenden Gefäßes erfolgt. Bei diesen Zusammenstößen verhalten sie sich wie vollkommen elastische Körper.*) Der Gasdruck ist die Summe der zu gleicher Zeit gegen die feste Wand gerichteten Molecularstöße. Wird die Geschwindigkeit der Bewegung der einzelnen Theilchen z. B. verdoppelt, so muß der Gasdruck steigen, und zwar um das zweimal doppelte des früheren, weil nicht nur die Zahl der Molecularstöße infolge der zweimal größeren Geschwindigkeit der Molecüle verdoppelt wird, sondern auch die Wucht jedes einzelnen Stoßes aus demselben Grunde sich verzweifacht. Bei dreifach größerer Geschwindigkeit wird der Gasdruck infolge der gleichen Ursache verneunfacht. Im allgemeinen ist der Gasdruck bei verschiedenen Geschwindig-

*) Indes ist die Annahme vollkommen elastischer Molecüle ohne Schaden für die weiteren Schlußfolgerungen auch entbehrlich; es genügt anzunehmen, die Molecüle seien vollkommen hart.

keiten v und v', aber gleichen Massen der Molecüle und gleicher Zahl derselben in der Raumeinheit, proportional den Producten der Geschwindigkeiten in sich selbst, d. h. ihren Quadraten. ($2 \times 2 = 4$ und $3 \times 3 = 9$ in unseren beiden Fällen, im allgemeinen $v \times v$ und $v' \times v'$ oder v^2 und v'^2.) Wurde die Zahl der Molecüle in der Raumeinheit verdoppelt, verdreifacht, indem man das Gas auf die Hälfte, ein Drittel seines ursprünglichen Raumes zusammendrückt, so wird bloß die Zahl der Stöße verdoppelt, verdreifacht, nicht aber ihre Wucht vermehrt, da die Geschwindigkeit des einzelnen stoßenden Molecüls dieselbe geblieben ist. Der Gasdruck nimmt daher auf das Doppelte, Dreifache des Ursprünglichen zu. Er ist im allgemeinen umgekehrt proportional dem Volumen, auf welches man ein Gas zusammenpreßt, wie es ja die Erfahrung wirklich lehrt.

Die Wucht des einzelnen Molecularstoßes — seine lebendige Kraft — ist indes, außer vom Quadrate der Geschwindigkeit, auch abhängig von der Masse des sich bewegenden Molecüls.

All dies zusammengefaßt, sehen wir demnach, daß die Producte aus der Zahl der Molecüle in der Raumeinheit (n und n'), der Masse der einzelnen Theilchen (M und M') und dem Quadraten ihrer Geschwindigkeiten (v^2 und v'^2) gleich sein müssen, wenn der Druck, den zwei oder mehrere Gase auf die Gefäßwand ausüben, gleich ist: $n M v^2 = n' M' v'^2 = n'$, $M'' v''^2$.*) Erhöhte sich der Druck, den ein Gas ausübt, ohne daß sich die Zahl der Molecüle im gegebenen Volumen, und ohne daß sich die Masse der einzelnen Theilchen ändert, so kann die Druckänderung nur durch die Geschwindigkeitsänderung der Molecüle bedingt sein. Eine Druckerhöhung kann aber unter diesen Voraussetzungen nur durch Temperaturänderung bewirkt werden. Daraus folgt, daß Temperaturänderung die Geschwindigkeit der Molecüle eines Gases ändert, Erwärmung dieselbe beschleunigt, Abkühlung sie verzögert. Umgekehrt können wir auch schließen, daß Geschwindigkeitsänderung der Molecüle eines Gases, Temperaturänderung desselben zur Folge haben muß.

Es läßt sich nun durch eine sehr einfache Ueberlegung und mit Hilfe der Erfahrung, daß beim Mischen zweier Gase von gleichem Drucke und gleicher Temperatur, wenn sie auf einander nicht chemisch einwirken, keine Temperatur- oder Druckänderung eintritt, zeigen, daß die die lebendige Kraft der einzelnen Molecüle verschiedener Gase bedingenden Producte $M v^2$, $M v'^2$ und $M v''^2$ einander gleich sein müssen. Wäre dem nicht so, so wäre die lebendige Kraft der Molecüle verschiedener Gase bei derselben Temperatur und demselben Drucke ungleich. Würden verschiedene Gase (nur vom selben Drucke und derselben Temperatur) mit einander gemischt, so würden Molecüle zusam-

---

*) Da nicht alle in dem Gefäße eingeschlossenen Molecüle zu gleicher Zeit und nicht alle senkrecht gegen die Wand stoßen, so ist der Druck nur ein Bruchtheil obiger Producte, und zwar ein Drittel, wie die Theorie lehrt.

mentreffen, die verschiedene lebendige Kraft besitzen, sie würden sich in ihrer Bewegung nach den Gesetzen der Mechanik gegenseitig beeinflussen.

Da die Massen der Molecüle sich so lange nicht ändern, als das Gas chemisch unverändert bleibt, heißt das nichts anderes, als daß beim Zusammentreffen zweier verschiedener Gase die Geschwindigkeiten verschiedener zusammentreffender Gasmolecüle geändert wurden. Was für die einzelnen Molecüle gilt, gilt auch für deren Gesammtzahl.

Es müßten, nach dem früher Gesagten, beim Mischen zweier solcher Gase Temperatur- oder Druckveränderungen zu beobachten sein. Da die Erfahrung, wie wir schon wissen, dem widerspricht, muß geschlossen werden, daß die lebendigen Kräfte der Molecüle verschiedener Gase, also auch die Producte Mv^2, Mv'^2, Mv''^2 bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur einander gleich sind. Es müssen daher die in gleichen Raumtheilen verschiedener Gase bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur enthaltenen Molecüle der Zahl nach gleich sein, oder $n = n' = n''$, weil sonst nicht $n M V^2 = n' M' V'^2 = n'' M'' V''^2$ sein könnte.

So ist die Wahrheit des Avogadro'schen Satzes zwingend bewiesen. Avogadro selbst waren die Lehren der kinetischen Gastheorie und die mechanische Wärmelehre, zweier bewunderungswürdiger Errungenschaften der modernen Physik, noch nicht bekannt. Um so staunenswerter ist der Scharfsinn, der ihn zur Entdeckung des nach ihm benannten Gesetzes geführt hat.

Außer den physikalischen Gründen, welche uns nöthigen anzunehmen, daß beliebig verschiedene Gase bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molecülen in gleichen Raumtheilen enthalten, müssen aber auch, und nicht in letzter Linie, Thatsachen chemischer Natur als Stützen des Avogadro'schen Gesetzes angeführt werden.

Bevor wir aber darauf eingehen, müssen wir das Dalton'sche Gesetz der unveränderlichen und vielfachen Verbindungsgewichte im Lichte der atomistischen Hypothese betrachten.

Wenn sich zwei Elemente A und B mit einander verbinden, deren Atomgewichte sich zu einander wie die Zahlen a und b verhalten, so kann dies nach der atomistischen Lehre nur so geschehen, daß 1, 2, 3 oder eine andere ganze Zahl von Atomen des Elementes A, mit 1, 2, 3 oder einer anderen ganzen Zahl von Atomen des Elementes B zu einem Molecül zusammentreten. In diesem Massentheilchen werden sich die Gewichtsmengen ihrer Bestandtheile verhalten wie $1 \times a$ zu $1 \times b$, wie $1 \times a$ zu $2 \times b$, wie $1 \times a$ zu $3 \times b$, wie $2 \times a$ zu $1 \times b$, wie $2 \times a$ zu $3 \times b$ u. s. w. Diese Gewichtsverhältnisse werden, da die Atomgewichte unveränderlich sind, gleichfalls für jede bestimmte Verbindung unveränderlich sein und die mit immer gleichen Mengen von A, mit a Gewichtstheilen, verbundenen Mengen von B werden sich in diesen verschiedenen Verbindungen derselben Reihe nach verhalten, wie: b zu 2 b, zu 3 b, zu $\frac{1}{2}$ b, zu $\frac{1}{3}$ b u. s. w. Mit anderen Worten: wir sehen, das durch die Erfahrung gefundene Gesetz der constanten

und multiplen Verbindungs-Gewichtsproportionen sich als eine nothwendige Consequenz der atomistischen Hypothese und insbesondere bei der Annahme untheilbarer Atome von bei verschiedenen Elementen, verschiedenem, dabei aber unveränderlichen Gewichten entwickeln.

Wir erkennen gleichzeitig, daß die Ersatz- oder Verbindungsgewichte sich zwar nicht nothwendigerweise wie die Atomgewichte selbst verhalten müssen, aber sie können in demselben Verhältnisse stehen. Sie können sich indes auch wie die Hälften, Drittel und Viertel der Atomgewichte verhalten.

Für die gasförmigen Elemente und Verbindungen besteht die Regel der unveränderlichen und vielfachen Verbindungsgewichte zwar gerade so wie für alle Grundstoffe, aber nach Gay-Lussac's Entdeckung zeigen sich hier auch Regelmäßigkeiten bezüglich der Verhältnisse des Raumes, den sich verbindende Gase erfüllen, und bezüglich des Raumes, den gasförmige Verbindungen im Vergleich zu ihren noch unverbundenen Bestandtheilen zeigen.

Das Gay-Lussac'sche Gesetz lautet: Die Volumina sich verbindender Gase verhalten sich zu einander wie kleine, ganze Zahlen (wie 1 zu 2 zu 3 zu 4 u. s. w.) und das Volumen der entstandenen Verbindung steht, wenn es auch nicht gerade immer der Summe der Volumina der unverbundenen Bestandtheile gleich ist, doch immer in einem ganzzahligen, einfachen Verhältniß zur Summe der Volumina der unverbundenen Bestandtheile, aber nur dann, wenn die Verbindung gleichfalls ein Gas ist.

Es verbinden sich beispielsweise: 1 Raumtheil Wasserstoff mit 1 Raumtheil Chlor zu 2 Raumtheilen Chlorwasserstoffgas, 1 Raumtheil Sauerstoff mit 2 Volumen Wasserstoff zu 2 Volumen Wasserdampf, 1 Volumen Stickstoff mit 3 Volumen Wasserstoff zu 2 Volumen Ammoniakgas.

Wir constatiren in diesen drei Fällen der Reihe nach das Volumverhältniß der sich verbindenden Gase 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, während das Volumverhältniß der fertigen gasförmigen Verbindungen und der Summe der noch nicht verbundenen Bestandtheile der Reihe nach 2 : 1, 2 : 3, 2 : 4 war.

Aus der Vergleichung des Gesetzes von den Gewichtsproportionen mit dem der Volumproportionen folgt ohne weiteres, daß die Gewichte gleicher Volumina von Gasen in einem einfachen ganzzahligen Verhältnisse zu den zugehörigen Verbindungsgewichten stehen. Wenn man gleichzeitig die atomistische Hypothese gelten läßt, muß man anerkennen, daß ein ebenso einfaches Verhältniß zwischen den Gewichten gleicher Volumina von Gasen und jenen Größen vorhanden sein müsse, die selbst in einem einfachen Verhältnisse zu den Verbindungsgewichten stehen; das sind aber die Atom- und Moleculargewichte.

Nehmen wir nun noch das Avogadro'sche Gesetz zu Hilfe, so wird uns vollkommen klar, daß sich die Gewichte gleicher Volumina von Gasen*)

*) Bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur selbstverständlich. Für Druck und Temperatur soll künftighin gesagt werden: »äußere Bedingungen«.

geradezu so verhalten wie ihre Moleculargewichte, seien die Gase nun Grundstoffe oder homogene Verbindungen.

Enthalten gleiche Volumina von verschiedenen Gasen, nach Avogadro, gleich viel Molecüle, so können sich die Gewichte gleicher Raumtheile als die Summe der Gewichte von gleich viel Molecülen gar nicht anders verhalten als die Gewichte der einzelnen Molecüle selbst. Bezeichnet d und d' die Gewichte gleicher Raumtheile beliebiger verschiedener Gase, m und m' die ihnen zugehörigen Moleculargewichte, so läßt sich obiger Satz in Form der Proportion

$$d : d' = m : m'$$

wiedergeben.

Wir sind nun mit Hilfe dieses Ausdruckes und mit Hilfe der noch zu beweisenden Annahme, daß das Wasserstoffmolecül aus 2 Atomen besteht, imstande, aus jener Zahl, welche angibt, wie vielmal schwerer ein Raumtheil eines gasförmigen Stoffes ist als ein gleicher Raumtheil Wasserstoff unter gleichen äußeren Bedingungen, d. i. dem auf Wasserstoff bezogenen Volumgewichte, eine allgemein giltige Methode zur Bestimmung des Moleculargewichtes gasförmiger Körper zu construiren.

Ein Molecül Wasserstoff ist in nicht mehr als 2 Theilchen theilbar, besteht daher aus 2 Atomen, sein Moleculargewicht ist 2.

Diesen wichtigen Satz hat schon Avogadro bewiesen, indem er zeigte, daß die Beobachungen über die Volumverhältnisse bei all den Reactionen des Wasserstoffes mit anderen Elementen, aus welchen gasförmige Verbindungen hervorgehen, mit Hilfe seines Satzes ergaben, daß sich zwar das Wasserstoffmolecül in kleinere Theilchen theile, aber niemals mehr als in deren zwei. Es verbindet sich ein Volumen Wasserstoff mit einem gleichen Volumen Chlor zu einem doppelt so großen Volumen Chlorwasserstoffgas. Waren vor der Verbindung n Molecüle Wasserstoff vorhanden, so sind nach eingetretener Vereinigung der Gase in dem entstandenen doppelt so großen Volumen Chlorwasserstoff zweimal n Molecüle dieser Verbindung gebildet worden, deren jedes Wasserstoff (mit Chlor verbunden) enthält. Die Summe der in zweimal n Chlorwasserstoffmolecülen gleichmäßig vertheilten Wasserstofftheilchen ist doppelt so groß als die der anfangs vorhanden gewesenen Wasserstoffmolecüle. Jedes der letzteren hat sich daher in zwei solcher Theilchen gespalten, deren jedes sich mit einem in gleicher Weise aus einem Chlormolecül durch Halbirung entstandenen Chlortheilchen zu einem neuen Molecül, zu Chlorwasserstoff, vereinigt hat. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß bei jeder Wasserstoffreaction, bei welcher das Volum der entstandenen gasförmigen Verbindung 1, 2, 3, 4mal so groß ist als das Volumen des noch unverbundenen Wasserstoffes, das Molecül des Elementes sich in 2, 3, 4 Theilchen gespalten haben muß. Das diesbezügliche Studium sämmtlicher Wasserstoffreactionen hat aber gezeigt, daß das Volumen einer gasförmigen Wasserstoffverbindung niemals mehr als das Doppelte von dem Volumen

Wasserstoff beträgt, aus welchem sie entstanden. Das Wasserstoffmolecül kann daher im Maximum nur in zwei Theilchen gespalten werden. Diese Theilchen sind weiter nicht theilbar, sie sind Atome. Das Wasserstoffmolecül ist doppelt so schwer als seine Hälfte, d. i. ein Wasserstoffatom; sein Moleculargewicht ist 2.

Bestimmung des Moleculargewichtes gasförmiger Substanzen. Nach der früher gegebenen Proportion

$$d : d' = m : m'$$

verhalten sich die Gewichte gleicher Volumina von Gasen bei gleichen äußeren Bedingungen wie ihre Moleculargewichte. Wäre eines der verglichenen Gase Wasserstoff und würde das Gewicht d eines gleichen Raumtheiles des anderen Gases, welches ein ganz beliebiges sein kann, nicht in Grammen ausgedrückt, sondern in einer Zahl, welche angibt, wie vielmal schwerer es ist als der Wasserstoff, z. B. 3mal, so ist d gleichzusetzen $s \times d'$. Das Moleculargewicht des Wasserstoffes ist 2. Die Proportion nimmt daher folgende Form an:

$$s \times d' : d' = m : 2 \text{ oder}$$
$$s : 1 = m : 2.$$

In diesem Ausdrucke kann s jederzeit durch das Experiment bestimmt werden; unbekannt ist in der ganzen Proportion nur m das Moleculargewicht. Nach der Proportionslehre ist das Product der inneren Glieder einer richtigen Proportion gleich dem der äußeren, also

$$1 \times m = 2 \times s \text{ oder}$$
$$m = 2 \times s,$$

d. h. **das Moleculargewicht irgend einer gasförmigen Verbindung oder irgend eines gasförmigen Elementes ist gleich dem doppelten auf Wasserstoff bezogenen Volumgewichte des Gases.** Unter dem auf Wasserstoff bezogenen Volumgewichte ist die Zahl verstanden, welche angibt, wie vielmal schwerer ein Volumen des Gases ist als ein gleiches Volumen Wasserstoff von demselben Drucke und derselben Temperatur.

Einige Beispiele werden diese in allgemeiner Form erörterte Moleculargewichts-Bestimmungsmethode näher erläutern.

1 Liter Wasserstoff wägt bei Null Grad und 760 Millimeter Quecksilberdruck 0·0896 Gramm, 1 Liter Sauerstoff bei denselben äußeren Bedingungen 1·4336 Gramm, demnach 16mal so viel. Das Moleculargewicht des Sauerstoffes ist somit $2 \times 16 = 32$.

Sind die Verbindungen der Elemente, deren Moleculargewicht bestimmt werden soll, bei gewöhnlicher Temperatur fest oder flüssig, bei höherer aber **unzersetzt** verdampfbar, so müssen sie durch Erhitzen in den Gaszustand übergeführt und das Volumgewicht ihres Dampfes bestimmt werden. Es genügt indes nicht, den aus der kochenden Substanz entwickelten Dampf auf seine Dichte (Volumgewicht) zu untersuchen. Denn

die Erfahrung hat gezeigt, daß solche Dämpfe sich erst dann wie vollkommene Gase verhalten, wenn sie auf eine Temperatur von mindestens 30 Grad C. über den Siedepunkt*) der Substanz erhitzt werden. Bei einigen Verbindungen tritt der vollkommene Gaszustand erst bei viel höherer Temperatur z. B. bei der Essigsäure sogar erst bei 130 Grad C. oberhalb des Siedepunktes ein. Als Merkmal für den vollkommenen Gascharakter eines solchen Dampfes dient die Unveränderlichkeit seines Volumgewichtes bei verschiedenen beträchtlich weit auseinander liegenden Temperaturen.

Das Volumgewicht des Essigsäuredampfes beträgt bei 125 Grad C. 46·23, bei 200 Grad C. 31·96, bei 230 Grad 30·18, bei 250 Grad 30·03, bei 310 Grad 30·03. Diese Verbindung verhält sich daher erst oberhalb 230 Grad C. wie ein vollkommenes Gas und ihr Moleculargewicht ist aus dem oberhalb dieser Temperatur bestimmten Volumgewichte abzuleiten. Es beträgt demnach 60.

Der Wasserdampf nimmt erst oberhalb 180 Grad C. das über eine größere Temperaturstrecke unveränderliche Volumgewicht 9 an. Sein Moleculargewicht ist daher 18.

In der Elemententabelle finden sich die aus dem Volumgewichte der an sich gasförmigen oder gasförmig gemachten Grundstoffe berechneten Moleculargewichte in der dritten Colonne verzeichnet.

Das Moleculargewicht von Substanzen, die entweder überhaupt nicht in Gasform gebracht werden können, oder die durch den Vergasungsproceß, richtiger durch die dazu nöthige Temperaturerhöhung in andere Körper umgewandelt werden, kann nach der beschriebenen Methode überhaupt nicht bestimmt werden. An ihre Stelle tritt dann in vielen Fällen die erst seit Kurzem in allgemeineren Gebrauch gekommene

Moleculargewichts-Bestimmung durch Beobachtung der Gefrierpunkts-Erniedrigung der Lösungen der betreffenden Substanzen in gefrierbaren Flüssigkeiten. Experimentelle Untersuchungen, sowie später auch rein theoretische Betrachtungen über den Zustand der Materie in verdünnten Lösungen haben gezeigt, daß Substanzen von bekanntem Moleculargewichte, in einer gegebenen größeren Menge (dem 80- bis 100fachen) einer Flüssigkeit, die bei einer bestimmten Temperatur gefriert,**) aufgelöst, das Gefrieren bei einer etwas niedrigeren Temperatur eintreten lassen, und zwar so, daß die bei gleichen Mengen eines bestimmten Lösungsmittels hervorgerufene Gefrierpunkts-Erniedrigungen gleich sind, wenn die Gewichtsmengen der gelösten Substanzen sich wie ihre Moleculargewichte

*) Jeder unzersetzt flüchtige, homogene Stoff verwandelt sich bei einer ihm eigenthümlichen Temperatur in Dampf von 1 Atmosphäre oder 760 Millimeter Spannung. So Alkohol bei 78·5 Grad C., Wasser bei 100 Grad C., reine Essigsäure bei 118 Grad C. Diese Temperatur wird der Siedepunkt der betreffenden Substanz genannt.

**) Wasser gefriert bei 0 Grad C., reine Essigsäure bei 16·75 Grad C., reines Benzol bei 4·96 Grad C.

verhalten. Ist nun durch Versuch ermittelt, wie groß diese »moleculare Gefrierpunkts-Erniedrigung« einer bestimmten Flüssigkeit ist, so kann mit Hilfe derselben das noch unbekannte Moleculargewicht irgend einer Substanz festgestellt werden.

Man mißt zu diesem Behufe vorerst den Gefrierpunkt des Lösungsmittels, löst in einem bekannten Gewichte desselben (L) eine gewogene Menge (P) einer Substanz von möglichst ähnlichem chemischem Charakter, wie die zu untersuchende Substanz und von bekanntem Moleculargewichte auf, beobachtet die eingetretene Gefrierpunkts-Erniedrigung (C) und berechnet, wie groß die Gefrierpunkts-Erniedrigung bei Anwendung von 1 Gramm der Substanz und 100 Gramm Lösungsmittel gewesen wäre.

Diese Berechnung ergibt sich aus folgender Ueberlegung: Da die Gefrierpunkts-Erniedrigung bei umgeänderter Menge Lösungsmittel in geradem Verhältnisse mit der Menge der gelösten Substanz wächst, so ergibt sich vorerst die Depression (C′) für 1 Gramm Substanz und L Gramm Lösungsmittel durch die Proportion

$$C' : C = 1 : P$$

$$C' = \frac{C}{P}.$$

Bei ungeänderter Substanzmenge wächst die Gefrierpunkts-Erniedrigung im umgekehrten Verhältnisse mit der Menge des Lösungsmittels. Aus C′, der Depression für L Gramm Lösungsmittel und 1 Gramm Substanz, ergibt sich demnach D, die Depression für 1 Gramm Substanz und 100 Gramm Lösungsmittel nach der Proportion

$$D : C' = L : 100 \text{ oder}$$

$$D : \frac{C}{P} = L : 100, \text{ daher}$$

$$D = \frac{C\,.\,L}{100\,P}.$$

Die durch das Gramm-Moleculargewicht M in 100 Gramm Lösungsmittel bewirkte Erniedrigung T ist Mmal größer wie die durch ein Gramm bewirkte Depression D; also

$$T = M\,.\,D.$$

T ist für alle chemisch ähnlichen Substanzen bei Anwendung desselben Lösungsmittels gleich.

Ergibt daher 1 Gramm einer solchen Substanz für 100 Gramm der Flüssigkeit die Depression D′, so ist diese mit dem unbekannten Moleculargewichte multiplicirt auch gleich T, demnach

$$\frac{T}{D_1} = M_1.$$

Für Essigsäure z. B. ist T meist 39. Hätten wir 1·1338 Gramm Substanz in 97·4 Gramm Essigsäure gelöst und gefunden, daß die Säure nun um 0·14 Grad C. niedriger gefriert wie früher, so wäre in diesem Falle

$$D_1 = \frac{0{\cdot}14 \times 97{\cdot}4}{100 \times 1{\cdot}1338} = 0{\cdot}12 \text{ und } M_1 = 39 : 0{\cdot}12 = 324.$$

Das Moleculargewicht beträgt 324, d. h. 1 Molecül der Substanz ist 324mal schwerer als 1 Atom Wasserstoff.

Diese Methode gibt indes, selbst bei Berücksichtigung der ihre Anwendung einschränkenden Bedingungen, nur angenäherte Werte. Wir werden indes später sehen, daß sich eine an sich nur beiläufige Moleculargewichts-Bestimmung, mit der rein chemischen Untersuchungsmethode combinirt, zu einer genauen Ermittelung der Moleculargröße eignet. Der hoch anzuschlagende Fortschritt, den die soeben in allgemeinen Umrissen geschilderte Raoult'sche Methode der Moleculargewichts-Bestimmung in sich schließt, besteht in der Möglichkeit, diese wichtige Größe nun auch bei vielen nicht flüchtigen oder nicht unzersetzt flüchtigen Substanzen feststellen zu können.

Ermittelung der Atomgewichte der Elemente aus den Moleculargewichten ihrer Verbindungen. Das Ergebniß der quantitativen chemischen Analyse wird in der Regel so angegeben, daß man sagt, wie viele Gewichtstheile des gesuchten Bestandtheiles oder Elementes in 100 Theilen der Verbindung enthalten sind. Man kann daher bei Kenntniß der Moleculargewichte der untersuchten Verbindungen jederzeit berechnen, wie viel des Elementes in einer durch das Moleculargewicht ausgedrückten Gewichtsmenge der Verbindung enthalten ist. Man betrachtet nun als das Atomgewicht eines Elementes die kleinste Gewichtsmenge desselben, die in einem Moleculargewichte irgend einer seiner Verbindungen enthalten ist, mit dem stillen Vorbehalte, daß nicht in Zukunft eine Verbindung gefunden werde, die in einer molecularen Gewichtsmenge noch weniger enthalte. Diese Art der Atomgewichts-Bestimmung bedarf nach dem, über den Begriff des Atoms Gesagten keiner weiteren Erläuterung. Sie ist um so sicherer in ihrem Ergebnisse, je größer die Zahl der Verbindungen des Elementes von bekanntem Moleculargewichte ist.

Die Bedeutung der chemischen Zeichen und Formeln. Mit der Zeit hat sich eine chemische Zeichen- und Formelsprache entwickelt, die uns gestattet, die wichtigsten Erfahrungen über die chemische Natur irgend einer Substanz in einem kurzen Ausdruck übersichtlich zusammenzufassen. Dieses Formelsystem ist bis auf geringe Abweichungen international.

Die Elemente werden mit den Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen und, wo diese gleich sind, noch durch Hinzufügung eines zweiten charakteristischen Buchstaben aus der lateinischen Benennung bezeichnet.

Diese Symbole drücken indes, was nie außer Acht gelassen werden darf, nicht bloß die Art des gemeinten Elementes aus, sondern auch je ein

Atom desselben, infolge dessen auch die durch die Atomgewichte repräsentirten relativen Gewichtsmengen.

Es bedeutet demnach H (Hydrogenium) nicht bloß, daß Wasserstoff, sondern auch, daß ein Atom Wasserstoff, weiterhin ein Gewichtstheil desselben gemeint sei. O (Oxygenium) drückt 1 Atom und zugleich 16 Gewichtstheile Sauerstoff aus.

Die zu einem Molecüle vereinigten Atome werden einfach nebeneinander geschrieben. Kommen in einem Molecüle mehrere Atome desselben Elementes vor, so wird dies durch die entsprechend klein geschriebene Zahl rechts unten am Atomsymbole angezeigt.

So sind H_2, O_2, P_4, H_2O, $C_2H_6O_2$, $C_{18}H_{36}O_2$ die Formeln für ein Molecül Wasserstoff, Sauerstoff, Phosphor, Wasser, Essigsäure, Stearinsäure.

Solche, die Art und Zahl der in einem Molecüle enthaltenen Atome angebende Formeln, werden M o l e c u l a r f o r m e l n genannt.

Auch sie drücken bestimmte Gewichtsmengen aus: die Moleculargewichte der betreffenden Elemente und Verbindungen. Man braucht nur die Summe der in der Formel angezeigten Atomgewichte zu nehmen, um das durch den Ausdruck gemeinte Moleculargewicht zu erfahren.

$C_2H_4O_2$, die Molecularformel der Essigsäure, bedeutet demnach: Die Essigsäure besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; ein Molecül derselben enthält zusammen 8 Atome, und zwar: 2 Kohlenstoff-, 4 Wasserstoff- und 2 Sauerstoff-Atome; das relative Gewichtsverhältniß dieser Bestandtheile ist 12×2 Theile Kohlenstoff zu 1×4 Wasserstoff zu 16×2 Sauerstoff, also $24 : 4 : 32$; das Moleculargewicht der Essigsäure ist $12 \times 2 + 1 \times 4 + 16 \times 2 = 60$.

Bei Verbindungen oder Elementen, die im Gaszustande existiren können, kann aus der Molecularformel ohne weiteres das auf Wasserstoff bezogene Volumgewicht des Gases ersehen werden; es ist die Hälfte des durch die Formel angegebenen Moleculargewichtes.

$C_2H_4O_2$ gibt demnach auch an, daß das Volumgewicht der vollkommen gasförmigen Essigsäure 30 ist, d. h. 1 Volumen der Verbindung ist 30mal schwerer als 1 Volumen Wasserstoff unter gleichen äußeren Bedingungen.

Da die Molecularformeln Gewichtsmengen zum Ausdrucke bringen, die sich wie die Moleculargewichte verhalten, die Moleculargewichte aber in demselben Verhältnisse stehen wie die Gewichte gleicher Volumina von Gasen, so zeigen die Molecularformeln auch gleiche Volumina der Elemente oder Verbindungen im Gaszustande an.

Die Vervielfachung eines Molecüls und der ihm entsprechenden Gewichts- und Volumenmenge wird durch eine groß geschriebene Ziffer vor der Formel ausgedrückt.

Die Formel einer Substanz, deren Moleculargewicht unbekannt ist, gibt bloß die Art und das Mengenverhältniß der in derselben enthaltenen Bestandtheile an. Solche Formeln werden e m p i r i s c h e genannt.

Nach dem Principe von der Erhaltung der Materie muß die Summe der Atome vor Eintritt einer chemischen Reaction gleich sein der Summe derselben nach vollendetem Processe; nur die Gruppirung der kleinsten Theilchen zu Molecülen ist eine andere geworden. Man stellt daher den Verlauf einer chemischen Einwirkung in Form einer Gleichung dar, indem man die vor Beginn derselben vorhandenen Verbindungen links und die Endproducte der Reaction rechts vom Gleichheitszeichen schreibt. Jede Reactionsgleichung muß vor Allem arithmetisch richtig sein; die Summe der Atome eines jeden, in dem Ausdrucke vorkommenden Grundstoffes muß zu beiden Seiten des Gleichheitszeichens auch wirklich gleich sein. Die Gleichung muß aber auch in Hinsicht der Art der aufeinander wirkenden Substanzen und neu entstehenden Körper, sowie ihr Mengenverhältniß der Wirklichkeit entsprechen oder sich ihr so viel wie möglich nähern.

Als Beispiele für chemische Gleichungen mögen einige der bereits besprochenen Reactionen dienen

$$H_2 + Cl_2 = 2\,H\,Cl.$$

In Worten: je 1 Molecül oder 2 Gewichtstheile oder 1 Volumen Wasserstoff bildet mit je 1 Molecül oder 70·8 Gewichtstheilen oder 1 Volumen Chlor 2 Molecüle oder 72·8 Gewichtstheile oder 2 Volumina Chlorwasserstoffgas,

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2\,O.$$

In Worten: je 2 Molecüle oder 4 Gewichtstheile oder 2 Volumina Wasserstoff und je 1 Molecül oder 32 Gewichtstheile oder 1 Volumen Sauerstoff vereinigen sich zu 2 Molecülen oder 36 Gewichtstheilen und, falls es gasförmig erhalten wird, zu zweimal 2 Volumen Wasser.

Die Stöchiometrie oder chemische Rechnungslehre verwertet die in den chemischen Formeln und Symbolen liegenden Zahlenbeziehungen der Verbindungen und ihrer Bestandtheile in der mannigfaltigsten Weise. In Folgendem sollen einige stöchiometrische Probleme, wie sie häufiger vorkommen, nebst ihrer Lösung vorgeführt werden.

1. Wie groß ist die Menge einer Verbindung, z. B. Schwefelsäure, die aus einer gegebenen Menge eines ihrer Bestandtheile, z. B. 100 Kilogramm Schwefel, erhalten werden kann?

Die Formel der Schwefelsäure ist $H_2\,SO_4$, d. h. je 2 Gewichtstheile Wasserstoff mehr 32 Gewichtstheilen Schwefel und 64 Gewichtstheilen (16×4) Sauerstoff bilden 98 Gewichtstheile Schwefelsäure. 100 Kilogramm Schwefel und die daraus zu erwartende Menge Schwefelsäure x müssen im Verhältniß stehen wie

$32 : 98$, daher $x : 100 = 98 : 32$ und $x = 9800 : 32 = 306{\cdot}25$ Kilogramm.

100 Kilogramm Schwefel liefern daher 306·25 Kilogramm Schwefelsäure.

2. Wie viel von einem ihrer Bestandtheile, z. B. Silber, enthält eine gewogene Menge einer Verbindung, z. B. 0·532 Gramm Chlorsilber Ag Cl?

107·7 + 35·4 = 143·1 Gewichtstheile Ag Cl enthalten 107·7 Theile Silber. Man findet daher x, die Menge des letzteren in 0·532 Gramm Ag Cl durch die Proportion

$$x : 0{\cdot}532 = 107{\cdot}7 : 143{\cdot}1.$$

3. Durch die Destillation von Chilisalpeter (salpetersaurem Natrium) $Na\,NO_3$ mit Schwefelsäure erhält man entsprechend der Gleichung

$$H_2\,SO_4 + Na\,NO_3 = Na\,HSO_4 + HNO_3$$

saures schwefelsaures Natrium und Salpetersäure. Wie viel Schwefelsäure und salpetersaures Salz wird benöthigt, um in dieser Weise 100 Metercentner Salpetersäure zu fabriciren? 98 Gewichtstheile Schwefelsäure und 85 Theile salpetersaures Natrium bilden 63 Theile Salpetersäure. Die für 10.000 Kilogramm oder 100 Metercentner erforderliche Schwefelsäure ergibt sich aus der Proportion

$$x : 10.000 \text{ Kilogramm} = 98 : 63$$

und die zu verarbeitende Quantität aus dem Ausdrucke

$$x : 10.000 \text{ Kilogramm} = 85 : 63.$$

4. Eisen löst sich in verdünnter Salzsäure zu Eisenchlorür $Fe\,Cl_2$, während gleichzeitig Wasserstoff entsteht: $Fe + 2\,H\,Cl = Fe\,Cl_2 + H_2$. Wie viel Liter Wasserstoff von 460 Millimeter Druck und 0 Grad C. werden durch 1 Kilogramm Eisen gebildet, und wie viel Salzsäure, die in 100 Gramm 10 Gramm wirkliche Salzsäure und 90 Gramm Wasser enthält, ist hierzu zu nehmen?

Vorerst ergibt sich zur Berechnung der Gewichtsmenge Wasserstoff die Proportion $x : 1 = 2 : 56$, aus welcher 0·03571 Kilogramm oder 35·71 Gramm Wasserstoff berechnet werden. Da ein Liter dieses Gases, bei 760 Millimeter und 0 Grad C., 0·0896 Gramm wiegt, so ergibt sich die Wasserstoffmenge in Litern aus 35·71 : 0·0896 = 398·5 Liter Wasserstoff. Die erforderliche Menge wasserfreier Salzsäure ergibt sich aus $x : 1 = 36{\cdot}4 : 56$ mit 0·65 Kilogramm oder 6·5 Kilogramm ihrer zehnprocentigen wässerigen Lösung.

5. Durch Analyse wurde gefunden, daß eine homogene Verbindung, in Procenten ausgedrückt, enthält:

C 34·12,	H 2·84,	N 6·64
S 15·17,	O 22·75,	K 18·47

Wie ist die empirische Formel der Verbindung zu schreiben? Um diese Aufgabe zu lösen, muß das durch die Procentzahlen gegebene Gewichtsverhältniß in das Verhältniß der zugehörigen Atomgewichte umgewandelt und das so erhaltene atomistische Verhältniß auf ganze Zahlen gebracht werden.

$$34{\cdot}12 : 12 = 2{\cdot}843$$
$$2{\cdot}84 : 1 = 2{\cdot}84$$
$$6{\cdot}64 : 14 = 0{\cdot}474$$
$$15{\cdot}17 : 32 = 0{\cdot}472$$

$$22 \cdot 75 : 16 = 1 \cdot 422$$
$$18 \cdot 47 : 39 = 0 \cdot 473$$

Die empirische Formel als directer Ausdruck der Analyse wäre demnach

$$C_{2 \cdot 843}\ H_{2 \cdot 84}\ N_{0 \cdot 474}\ S_{0 \cdot 472}\ O_{1 \cdot 422}\ K_{0 \cdot 473}.$$

Da Bruchtheile von Atomen der Untheilbarkeit der letzteren widersprechen, muß dieses Verhältniß auf ganze Zahlen umgerechnet werden. Wir berechnen: wie viel Atome C sind mit 1 Atom N verbunden, wenn auf 0·474 Atome N, 2·843 Atome C kommen

$$x : 1 = 2 \cdot 843 : 0 \cdot 474$$
$$x = 6$$

In ähnlicher Weise finden wir, daß für je 1 Atom N, 6 Atome Wasserstoff, 1 Atom Schwefel, 3 Atome Sauerstoff und 1 Atom Kalium in dieser Verbindung vorhanden sind. Ihre richtige empirische Formel ist daher $C_6\ H_6\ NSO_3\ K$.

Das letzte Beispiel zeigt uns, wie aus den unmittelbaren Ergebnissen der vollständigen qualitativen und quantitativen Analyse die empirische Formel einer Verbindung abgeleitet wird.

6. Irgend eine Verbindung enthält der Analyse zufolge 54·59 Procent C, 9·09 Procent H und 36·32 Procent O; ihr auf Wasserstoff bezogenes Volumgewicht beträgt 66; wie ist ihre Molecularformel zu schreiben?

Aus 54·59 : 12 = 4·55, 9·09 : 1 = 9·09 und 36·32 : 16 = 2·27 und Umrechnung des atomistischen Verhältnisses 4·55 : 9·09 : 2·26 auf ganze Zahlen, folgt vorerst die empirische Formel $C_2\ H_4\ O$. Das auf H bezogene Volumgewicht, mit 2 multiplicirt, gibt das Moleculargewicht 132. Die Summe der in $C_2\ H_4\ O$ enthaltenen Atomgewichte gibt aber erst 44. Die Formel ist daher zu verdreifachen, um in der Summe der Atomgewichte das gefundene Moleculargewicht zu geben. Die Molecularformel der Verbindung ist demnach $C_6\ H_{12}\ O_3$.

Valenz oder Wertigkeit der Elementar-Atome. Den Atomen der einzelnen Elemente kommt die Fähigkeit, andere Atome zu Molecülen zu binden, offenbar in sehr verschiedenem Maße zu. Denn 1 Atom Chlor, Brom, Jod, Fluor vermag nur je ein Atom Wasserstoff zu den Molecülen HCl, HBr, HJ, HFl zu binden, 1 Atom Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, deren 2 zu den Molecülen H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te. Wir finden weiterhin Ammoniak nach der Molecularformel NH_3, Phosphorwasserstoff nach PH_3, Grubengas nach CH_4 zusammengesetzt. Es ist eine sehr natürliche Art zu schließen, wenn man annimmt, daß die Atome O, S, Se, Te über zweimal, die der Elemente P, N über dreimal, C über viermal so viel chemischer Anziehungskraft dem Wasserstoffatome gegenüber verfügen als Cl, Br, J, Fl, diese aber über gerade so viel als 1 Atom Wasserstoff, weil sie nur ein einziges solches festzuhalten vermögen. Man ist übereingekommen, das Wasserstoffatom auch hier als allgemeines Vergleichsatom anzunehmen. Man sagt, das Atom eines Elementes ist einwertig, wenn es bloß

1, zweiwertig, wenn es 2, dreiwertig, wenn es 3 Atome Wasserstoff oder ihm gleichwertige andere Atome im Maximum zu binden vermag. Mit anderen Worten: Man versteht unter Valenz oder Wertigkeit eines Elementar-Atomes jene Zahl, welche anzeigt, wie viel Atome Wasserstoff oder ihm gleichwertige andere Atome es im Maximum direct zu binden vermag. Damit ist aber durchaus nicht gesagt, daß ein Atom, das in diesem Sinne irgend eine Wertigkeit in einer Reihe von Verbindungen zeigt, nicht in einer anderen Reihe eine Valenz von geringerem Betrage aufweisen kann. Im Gegentheil sehen wir den Schwefel im Schwefeltrioxyd SO_3 sechswertig auftreten, da er hier mit drei zweiwertigen, also zusammen sechs Valenzen repräsentirenden Sauerstoffatomen verbunden ist, hingegen im Schwefeldioxyd SO_2 vierwertig und im Schwefelwasserstoff H_2S zweiwertig. Dasselbe wiederholt sich beim Selen und Tellur. Stickstoff erscheint im Ammoniak NH_3 dreiwertig, im Salmiak oder Chlorammonium NH_4Cl fünfwertig. Denselben Wechsel von der Drei- zur Fünfwertigkeit beobachten wir beim Phosphor, Arsen, Antimon. Kohlenstoff erscheint im Kohlendioxyd (fälschlich Kohlensäure genannt) CO_2 und Grubengas CH_4 vierwertig, in dem Kohlenoxyd CO hingegen zweiwertig.

Wenn man aber auch nicht die Wertigkeit als eine unveränderliche Eigenschaft der Atome bezeichnen darf, ist mit Rücksicht auf sie doch eine Regelmäßigkeit unverkennbar. Wird als Ausdruck der Valenz irgend eines Elementaratomes aus einer seiner Verbindungen eine gerade Zahl abgeleitet, so verharrt die Wertigkeit durch alle seine Verbindungen hindurch in der Reihe der geraden Zahlen. Man kann einem zweiwertigen Elemente auch als 4-, 6-, selbst als 8wertigem begegnen, niemals aber als 1-, 3-, 5-, 7wertigem.

Den Grund dieser eigenthümlichen Erscheinung kennt man noch nicht sicher. Eine nicht vollkommen feststehende Erklärungsweise zu geben, möchten wir aber gerade hier vermeiden.

Einwertige Atome sind, einmal mit gleichartigen oder ungleichartigen anderen Atomen verbunden, nicht mehr fähig, noch irgend welche Atome darüber hinaus zu binden. Daher können die aus solchen univalenten Elementen gebildeten Molecüle nur aus zwei Atomen bestehen. Bezeichnen wir bildlich jede im Betrage von einer Valenz (Anziehungseinheit, d. i. ein Maß von Anziehungskraft, das hinreichen würde, um gerade ein Wasserstoffatom zu binden) beiderseits wirksame Anziehungskraft durch einen Strich zwischen zwei als direct verbunden angenommenen Atomen, so lassen sich solche aus zwei einwertigen Atomen bestehenden Molecüle durch die nachfolgenden Symbole ausdrücken:

H—H, H—Cl, Cl—Cl, H—Br.

Ein zweiwertiges Atom vermag zwei einwertige oder ein zweiwertiges zu binden, ein dreiwertiges drei einwertige, oder ein zwei- und ein einwertiges, oder endlich ein dreiwertiges u. s. w.

$$\mathrm{H—O—H,\ O=O,\ H—S—H,\ S=S,\ N\begin{matrix}\diagup H\\ —H,\\ \diagdown H\end{matrix}\ N\begin{matrix}=O\\ \diagdown H,\end{matrix}}$$

$$\mathrm{N\equiv B,\ C\equiv\!\!\equiv H_4,\ C\begin{matrix}\equiv H_3\\ \diagdown Cl\end{matrix},\ C\begin{matrix}=O\\ =O\end{matrix},\ C\begin{matrix}=O\\ =H_2\end{matrix},\ C\begin{matrix}\equiv N\\ \diagdown H\end{matrix}.}$$

Zusammengesetzte Radicale. In Verbindungen mehrwertiger Elemente kann man sich eine Gruppe von mit einander direct verbundenen Atomen gesondert vorstellen, ohne deshalb glauben zu müssen, daß sie als etwas Selbständiges existire, z. B. im Wasser H—O—H die Atomgruppe —O—H. Wir stellen sie uns als einen Theil des Wassermolecüls vor, der vermöge der einen der beiden Sauerstoffvalenzen im Wasserstoffmolecüle ein zweites Wasserstoffatom zu binden vermag. Dieser Theil des Wassermolecüls bleibt bei einer ganzen Reihe von chemischen Umwandlungen des Wassers erhalten, z. B.

$$\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ |\\ \mathrm{Na}\end{matrix} + \begin{matrix}\mathrm{H—(O—H)}\\ \\ \mathrm{H—(O—H)}\end{matrix} = \begin{matrix}\mathrm{Na—(O—H)}\\ \\ \mathrm{Na—(O—H)}\end{matrix} + \begin{matrix}\mathrm{H}\\ |\\ \mathrm{H}\end{matrix}$$

2 Mol. Natrium-hydroxyd.

Um dies anzuzeigen, haben wir diesen »Wasserrest« in obigen Formeln in Klammern eingeschlossen. Wir sehen die Atomgruppe —O—H im Natriumhydroxyd mit Natrium gerade so verbunden, wie das einwertige Chloratom mit demselben Metalle im Chlornatrium Na—Cl. Wir können daher in diesem Sinne sagen: Der Wasserrest —O—H, »Hydroxyl«, verhält sich in den Molecülen, die ihn enthalten, wie ein einfaches einwertiges Atom. Man kann von Hydroxylverbindungen sprechen, wie man von Chloriden (Chlorverbindungen), Bromiden, Jodiden u. s. w. spricht.

Hydroxyl ist »ein zusammengesetztes Radical«, und zwar ein einwertiges.

Allgemein ausgedrückt, versteht man unter einem zusammengesetzten Radical einen Theil irgend eines Molecüls, bestehend aus einer mehr oder minder großen Anzahl von direct mit einander verbundenen Atomen, der vermöge jener Anziehungseinheiten, die ihn an den übrigen Theil des Molecüls binden, so vielwertig erscheint, als die Summe dieser Valenzen ausmacht, und welcher bei einer ganzen Reihe von Umwandlungen des Molecüls erhalten bleibt. Ein zusammengesetztes Radical vermag als Ganzes aus einem Molecüle in ein anderes überzugehen. Es spielt in den Molecülen bis zu einem gewissen Grade die Rolle von ihm gleichwertigen einfachen Atomen. Die zusammengesetzten Radicale haben der Kürze halber selbständige Namen erhalten.

$$-\mathrm{C}{\begin{smallmatrix}\diagup \mathrm{H}\\ -\mathrm{H}\\ \diagdown \mathrm{H}\end{smallmatrix}} \quad \text{oder} \quad (\underset{\mathrm{I}}{\mathrm{C}}\mathrm{H_3})^{*)} \quad \text{Methyl}$$

$$=\mathrm{C}<^{\mathrm{H}}_{\mathrm{H}} \quad » \quad (\underset{\mathrm{II}}{\mathrm{C}}\mathrm{H_2}) \quad \text{Methylén}$$

$$\equiv\mathrm{C}-\mathrm{H} \quad » \quad (\underset{\mathrm{III}}{\mathrm{C}}\mathrm{H}) \quad \text{Methin}$$

$$-\mathrm{C}\equiv\mathrm{N} \quad » \quad (\underset{\mathrm{I}}{\mathrm{C}}\mathrm{N}) \quad \text{Cyan}$$

$$\begin{matrix} & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & \\ & | & & | & \\ \mathrm{H}- & \mathrm{C} & - & \mathrm{C} & - \\ & | & & | & \\ & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & \end{matrix} \quad \text{oder} \quad (\mathrm{C_2}\underset{\mathrm{I}}{\mathrm{H_5}}) \quad \text{Aethyl u. s. w.}$$

Die Wertigkeit eines Radicals ergibt sich aus der Differenz der zur Bindung der Atome innerhalb desselben verwendeten und der Gesammtsumme der Valenzen, die den das Radical bildenden Atomen zukömmt. Um die Wertigkeit eines Radicals erfahren zu können, muß man neben der Bindungsweise der Atome in den betreffenden Atomgruppen auch die Wertigkeit, die den einzelnen Elementen zukömmt, kennen.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Elemente nach ihrer Valenz in Classen zusammengestellt. Neben den Namen der Elemente sind jene Verbindungen verzeichnet, aus deren molecularer Zusammensetzung die Wertigkeit des Elementes abgeleitet werden kann.**)

Wo eine solche Verbindung fehlt, ist die angegebene Wertigkeit nicht als sicher ermittelt anzusehen. Von den betreffenden Elementen sind in einem solchen Falle keine Verbindungen bekannt, die unzersetzt in Gasform überführbar und daher einer Moleculargewichtsbestimmung zugänglich sind.

Einwertige Elemente.

Wasserstoff	H_2	Silber
Chlor	HCl	Kalium
Brom	HBr	Natrium
Jod	HJ	Lithium
Fluor	HFl	Cäsium
		Rubidium

*) Die römische Ziffer unterhalb des Symbols bezeichnet die Wertigkeit des Radicals. In derselben Weise pflegt man auch die Wertigkeit eines Atoms anzudeuten.

**) Diese sicher festgestellten Wertigkeiten sind in der letzten Colonne der früher gegebenen Tabelle der Elemente fett gedruckt.

Zweiwertige Elemente.

Sauerstoff	$H_2 O$	Cadmium
Schwefel	$H_2 S$	Magnesium
Selen	$H_2 Se$	Kupfer
Tellur	$H_2 Te$	Calcium
Quecksilber	$Hg Cl_2$	Strontium
Zink	$Zn (C_2 H_5)_2$	
	1	
Beryllium	$Be Cl_2$	

Dreiwertige Elemente.

Stickstoff	$N H_3$	Wismnth
Phosphor	$P Cl_3$	Bor
Arsen	$As Cl_3$	Indium
Antimon	$Sb Cl_3$	Gold

Vierwertige Elemente.

Schwefel	$S O_2$	Kobalt
Selen	$Se O_2$	
Tellur	$Te O_2$	Gallium
Kohlenstoft	$C H_4$	Lanthan
Silicium	$Si Cl_4$	Cerium
Zinn	$Sn Cl_4$	Yttrium
Blei	$Pb (C_2 H_5)_4$	Erbium
	1	
Eisen		Ytterbium
Aluminium		Palladium
Osmium		Ruthenium
		Rhodium
Mangan		Platin
Chrom		Iridin
Nickel		Uran

Fünfwertige Elemente.

Stickstoff	$NH_4 Cl$	Niobium
Phosphor	$P Cl_5$	Tantal
Arsen		Molybdan
Antimon	$Sb Cl_5$	

Sechswertige Elemente.

Schwefel	$S O_3$	Selen
Wolfram		Tellur.

Nach dem, was über den Wechsel der Valenz bereits gesagt wurde, wird es nicht auffallen, wenn einzelne Elemente sich zugleich in mehreren Classen vorfinden, der Stickstoff beispielsweise unter den drei- und auch unter den fünfwertigen Elementen.

Die Elemente mit zweifelhafter Wertigkeit wurden in jene Classe aufgenommen, in die sie nach der empirischen Zusammensetzung ihrer Chloride oder Oxyde zu gehören scheinen. Ihre Wertigkeit ist gewiß nicht kleiner, wohl aber kann sie größer sein als die der anderen Elemente derselben Classe.

Dies wird vollkommen klar werden, wenn wir ein bestimmtes Beispiel herausgreifen.

Die empirische Zusammensetzung des Silberchlorids ist $AgCl$. Wäre durch die Moleculargewichtsbestimmung nachgewiesen, daß dies auch die Molecularformel des Chlorsilbers ist, d. h. daß das Moleculargewicht der Verbindung $107{\cdot}7 + 35{\cdot}4 = 143{\cdot}1$ beträgt, so könnte man an der Einwertigkeit des Silberatoms nicht zweifeln. $AgCl$ ist aber bisher noch nicht auf sein Volumgewicht im Dampfzustande geprüft worden, sein Moleculargewicht ist daher unbekannt. Es könnte ebensogut der Formel Ag_2Cl_2, Ag_3Cl_3 u. s. w. entsprechen. Nehmen wir, was übrigens nicht unwahrscheinlich ist, Ag_2Cl_2 als Molecularformel an, so ist es klar, daß diese vier Atome nicht durch Valenzen des Chlors zusammengehalten sein können, da die erwiesenermaßen einwertigen Chloratome über keine Anziehungskraft verfügen, nachdem sie je eine Valenz zur Bindung an Silber verwendet haben. Die Verbindung der Atome kann daher nur durch Silbervalenzen bedingt, und Silber könnte dann nicht einwertig, es müßte mindestens bivalent (zweiwertig) sein, wie dies die nachstehende Formel zeigt:

$$\begin{array}{l} Ag - Cl \\ | \\ Ag - Cl. \end{array}$$

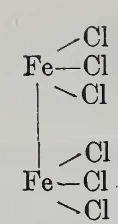
Wäre noch eine zweite Chlorsilberverbindung $AgCl_2$ bekannt, so wäre die Einwertigkeit des Silbers ganz ausgeschlossen.

Dies ist beim Kupfer und Quecksilber wirklich der Fall. Hier existiren Verbindungen der empirischen Formeln $HgCl$, $HgCl_2$, $CuCl$, $CuCl_2$. Aus der Existenz der zwei Atome Chlor enthaltenden Verbindungen wird auf die Bivalenz der Metalle Hg und Cn geschlossen, und von dieser auf die Formeln

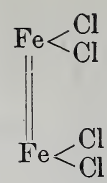
$$\begin{array}{l} Hg - Cl \\ | \\ Hg - Cl \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} Cu - Cl \\ | \\ Cu - Cl. \end{array}$$

der chlorärmeren Verbindungen.

Das Eisen ist unter die vierwertigen Elemente aufgenommen. Keines seiner bekannten Chloride $FeCl_2$ und $FeCl_3$ scheint aber auf den ersten Blick dieser Wertigkeit zu entsprechen. Nun ist aber die Molecularformel des Eisenchlorids nicht $FeCl_3$, sondern Fe_2Cl_6, des Eisenchlorürs nicht $FeCl_2$, sondern Fe_2Cl_4 oder in die Atome aufgelöst:



Eisenchlorid



Eisenchlorür

Diese Formeln entsprechen der nothwendigen Annahme der Vierwertigkeit des Eisens.

Solche Fälle zeigen, daß man genöthigt ist, den Atomen der Elemente die Fähigkeit zuzuschreiben, sich gleichzeitig sowohl mit verschiedenartigen, als auch mit gleichartigen Atomen zu vereinigen und zur Bindung von Atomen ihrer eigenen Art bald mehr, bald weniger — 1, 2, 3 — Valenzen aufzuwenden.

In dem Maße als sie zur Bindung von gleichartigen Atomen mehr Anziehungskraft verbrauchen, verbleibt ihnen weniger zur Bindung ungleichartiger Atome, wie die letztangeführten Beispiele deutlich zeigen. Dies gewährt uns einen befriedigenden Einblick in die Ursachen des Auftretens der vielfachen Verbindungsgewichtsverhältnisse, von denen zu Beginn dieser Einleitung gesprochen wurde.

Constitutionsformeln, Structurformeln. Wir haben bisher zweierlei Arten von chemischen Formeln kennen gelernt: empirische und moleculare Formeln. Die Erörterungen über die Lehre von der Valenz setzen uns nun auch in den Stand, Formelausdrücke zu verstehen, welche weit mehr angeben als die bloße Zahl und Art der Atome im Molecül. Man versteht unter Constitutionsformeln Ausdrücke, die beanspruchen, etwas über die Art der Gruppirung der Atome im Molecül auszusagen. Sie enthalten die Behauptung, daß bei einer Reihe von Reactionen bestimmte Atomgruppen erhalten bleiben, die als nähere Bestandtheile der Verbindungen angesehen werden können, im Gegensatze zu den Atomen selbst, die die entfernteren, die letzten Bestandtheile der Körper sind. Man kann für ein und dieselbe Verbindung mehrere Constitutionsformeln aufstellen, die, jede für sich, richtig sein können, indem die in ihnen hervorgehobenen Gruppen von Atomen bei verschiedenen Reihen von Umwandlungen erhalten bleiben können. Die Atomgruppen können überdies in mehr oder minder kleine Untergruppen, die ihrerseits die näheren Bestandtheile der größeren Atomcomplexe sind, aufgelöst erscheinen, bis endlich zu den einzelnen Atomen herab. Gibt eine Formel Rechenschaft über die Bindungsweise der einzelnen Atome im Molecüle, also gewissermaßen über die Bauart, Structur des Molecüls, so nennt man sie eine Structurformel.

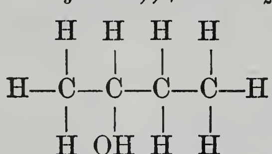
$C_4H_{10}O$ ist die Molecularformel des Butylalkohols, $C_4H_9 . OH$ ist bereits eine Constitutionsformel derselben Verbindung. Sie behauptet, daß

bei einer ganzen Reihe von Umwandlungen, die dem Butylalkohol eigenthümlich sind, die Atomgruppe, das Radical $(C_4 \underset{I}{H}_9)$ Butyl und der Wasserrest —OH Hydroxyl erhalten bleiben.

Aus Butylalkohol kann man C_4H_9Cl Butylchlorid, $C_4H_9—O—C_4H_9$ Butyläther, $C_4H_9 . SO_4H$ Butylschwefelsäure und eine große Zahl anderer Verbindungen darstellen, die alle das Radical C_4H_9 enthalten. Aber auch das Hydroxyl bleibt bei diesen Reactionen erhalten, wie die folgende Bildungsgleichung des Butylchorids deutlich zeigt:

$$C_4H_9 . OH + HCl = C_4H_9 . Cl + H . OH.$$

Das Hydroxyl findet sich nach eingetretener Reaction als Hydroxylwasserstoff, als Wasser H . OH vor. Aber auch $CH_3 . CH\ OH . C_2H_5$ ist eine richtige Constitutionsformel desselben Alkohols, indem sie, neben dem in der früheren Formel Behaupteten, ausdrückt, daß er in Verbindungen übergeführt und auch aus solchen dargestellt werden kann, von welchen man weiß, daß sie die Radicale CH_3 Methyl, und C_2H_5 Aethyl, enthalten.



endlich ist die Structurformel des hier gemeinten Alkohols.

Das Eingehen auf nähere Bestandtheile der Molecüle und die Bindungsweise der einzelnen Atome läßt uns eine eigenthümliche Erscheinung genauer verstehen, die man mit dem Namen **Isomerie** belegt hat.

Isomerie bedeutet Verschiedenheit von Verbindungen in physikalischen und chemischen Eigenschaften bei gleicher molecularer Zusammensetzung. Der Begriff der Isomerie wurde ausschließlich durch die fortschreitende Chemie der Kohlenstoffverbindungen (organische Chemie) entwickelt.

Außer dem bereits erwähnten Butylalkohol gibt es noch drei andere Verbindungen der Molecularformel $C_4H_{10}O$. Wiewohl die vier Körper sich sämmtlich als Hydroxylverbindungen erwiesen haben, so daß sie als $C_4H_9 . OH$ angesehen werden müssen, zeigen sie doch in Geruch, Siedepunkt, Krystallisationsfähigkeit und in ihren chemischen Umsetzungen solche Verschiedenheiten, daß sie unmöglich als identisch angesehen werden können. Sie sind isomer*).

Ihre erst in der Kohlenstoffchemie (organischen Chemie) näher zu begründenden Structurformeln geben uns über den Grund der Isomerie, der in der verschiedenen Bindungsweise der 15 Atome der Molecüle $C_4H_{10}O$ liegt, genaue Rechenschaft. Diese Structurformeln sind:

---

*) isomer = gleichtheilig, gleich zusammengesetzt, mit dem Nebengedanken: aber doch von einander verschieden.

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—OH$ normaler primärer Butylalkohol,
$CH_3—CH_2—C\,(OH)\,H—CH_3$ secundärer Butylalkohol.

$$\begin{matrix} CH_3\diagdown & & \diagup OH \\ & C & \\ CH_3\diagup & & \diagdown CH_3 \end{matrix}$$ tertiärer Butylalkhol

und $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH—CH_2\,OH$ Isobutylalkohol.

Solche Structurformeln dürfen indes durchaus nicht räumlich aufgefaßt werden. Sie enthalten absolut keinen Hinweis auf die gegenseitige räumliche Anordnung der Atome. Sie geben lediglich an, welche Atome und wie dieselben direct und welche durch Vermittelung von Zwischengliedern, die ersichtlich gemacht werden, mit einander verbunden sind.

In ihrer neuesten Entwicklung als »Stereochemie« geht die Wissenschaft allerdings noch weiter, indem versucht wird, räumliche Anschauungen in die Vorstellung von den Molecülen hineinzutragen. Indes ist die Stereochemie noch zu jung und steht auf zu unsicheren Grundlagen, als daß gewagt werden dürfte, ihre Kenntniß einem größeren Leserkreise zu vermitteln.

Mit der Isomerie nicht zu verwechseln ist die Polymerie. Polymere Verbindungen sind physikalisch und chemisch von einander verschieden, bei gleicher empirischer, aber ungleicher molecularer Zusammensetzung. Im Molecüle einer Verbindung, die zu einer anderen polymer ist, sind von denselben Atomen zweimal, dreimal, kurz eine vielfache Zahl mal so viel vorhanden wie in dieser. Beispiele für polymere Verbindungen sind:

$C_2\,H_4\,O$ Acetaldehyd und $C_6\,H_{12}\,O_3$ Paraldehyd,
$C\,N\,O\,H$ Cyansäure und $C_3\,N_3\,O_3\,H_3$ Cyanursäure.

Beziehungen zwischen Atomgewicht und Verbindungsgewicht. Ein Blick auf die Tabelle der Elemente (Seite 4 und 5) zeigt, daß — wie die atomistische Lehre dies fordert — zwischen Verbindungs- und Atomgewicht eines jeden Elementes eine sehr einfache Beziehung besteht. Entweder ist das Verbindungsgewicht identisch mit dem Atomgewichte, oder es ist ein einfacher Bruchtheil desselben. Da man unter Verbindungsgewicht jene Gewichtsmenge eines Elementes versteht, die sich mit einem Gewichtstheile Wasserstoff oder einer solchen Menge eines anderen Elementes, die ihrerseits sich mit der Gewichtseinheit H vereinigt, so ist es klar, daß das Verbindungsgewicht eines einwertigen Elementes mit dem Atomgewichte desselben zusammenfallen muß, während das Aequivalent eines zweiwertigen die Hälfte, eines dreiwertigen ein Drittel u. s. w. des Atomgewichtes betragen wird. Denn von einem einwertigen Grundstoffe verbindet sich ein Atom oder eine durch das Atomgewicht repräsentirte Gewichtsmenge mit einem Atome oder einem Gewichtstheile Wasserstoff, während eine dem Atomgewichte

gleiche Gewichtsmenge eines mehrwertigen Elementes so viele Wasserstoffatome oder so viele Atome eines anderen einwertigen Elementes bindet, als durch die Wertigkeit angezeigt wird. Die mit einem Atom Wasserstoff oder einer Gewichtseinheit desselben verbundene Menge, d. i. sein Aequivalentgewicht, des mehrwertigen Grundstoffes beträgt demnach so viel, als der Quotient aus dessen Atomgewichte und dessen Wertigkeit anzeigt.

Verbindungen wie Hg Cl und C H_3, eigentlich Cl—Hg—Hg—Cl, $H_3{\equiv}C{-}C{\equiv}H_3$ bilden nur eine scheinbare Ausnahme. Betrachten wir die Gruppe —Hg—Cl oder $-C{\equiv}H_3$ für sich als einwertiges Radical $\overset{}{\underset{\mathrm{I}}{R}}$, so wird die Formel des Quecksilberchlorürs $Hg_2\,Cl_2$ zu $Hg < {Cl \atop \underset{\mathrm{I}}{R}}$, die des Aethans $C_2\,H_6$ zu $C {\lessgtr} {H_3 \atop \underset{\mathrm{I}}{R}}$ und die Menge Quecksilber, die mit einem Gewichtstheil H oder mit der diesem gleichwertigen Menge Cl oder R, d. i. des Radicals —Hg—Cl verbunden ist, beträgt demnach $\frac{200}{2} = 100$, die analoge Menge des Kohlenstoffes $\frac{12}{4} = 3$. Die Verbindungsgewichte des Kohlenstoffes und Quecksilbers sind also unter allen Umständen gleich dem Quotienten aus Atomgewicht und Wertigkeit. Die Ausnahme besteht nur so lange, als man bloß die empirischen Formeln statt der Molecularformeln berücksichtigt.

Nachdem wir uns nun mit den wichtigsten allgemeinen Grundbegriffen der Chemie vertraut gemacht haben, gehen wir nun in die specielle Chemie der einzelnen Elemente ein. Wir theilen den Stoff, der Uebersichtlichkeit halber und einem allgemeinen Gebrauche folgend, in drei Hauptabschnitte: Chemie der Nichtmetalle, Chemie der Metalle und Chemie des Kohlenstoffes oder organische Chemie.

Als Nichtmetalle werden gewöhnlich bezeichnet:

Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff
Fluor	Schwefel	Phosphor
Chlor	Selen	Arsen
Brom	Tellur	Antimon
Jod		(Wismuth)

Bor
Silicium
Kohlenstoff
(Zinn).

Die übrigen Elemente gelten als Metalle.

Die Grenze zwischen Nichtmetallen und Metallen läßt sich durchaus nicht so scharf ziehen, als es dem Laien scheinen mag. Wir werden erst, nachdem wir uns mit dem chemischen Charakter der einzelnen Elemente bekannt gemacht haben, imstande sein, eine rationelle Eintheilung der Grundstoffe zu verstehen, das sogenannte Mendelejeff'sche oder das natürliche System der Elemente.

Einstweilen mag die, wenn auch mangelhafte, doch eingebürgerte Eintheilung in Nichtmetalle und Metalle beibehalten werden.

Was uns veranlaßt, die Chemie des Kohlenstoffes von der der übrigen Nichtmetalle zu trennen, ist lediglich der große Umfang, den dieser Zweig der Chemie in den letzten Decennien angenommen hat.

I.

Chemie der Nichtmetalle.

Wasserstoff H.

Atomgewicht = 1, Volumgewicht = 1, specifisches Gewicht, bezogen auf Luft = 0·0692. Ein Liter Wasserstoff wiegt bei 0° C. und 0·76 Meter Luftdruck 0·0895 Gramm.

Vorkommen. Der Wasserstoff kommt auf der Erde in reinem Zustande nicht frei vor. Gemengt mit anderen Gasarten tritt er als Product gewisser Fäulnißprocesse auf, ist er in den Darmgasen der Thiere, sowie in den an manchen Orten der Erde entströmenden brennbaren Gasen nachgewiesen worden. Als Verbindung bildet er einen Hauptbestandtheil des Wassers und vieler anderer, namentlich aber der organischen Stoffe. Ueberdies ist er auch durch die Spectralanalyse in der Sonne und in anderen Himmelskörpern entdeckt worden.

Eigenschaften. Wasserstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, und zwar das leichteste, das wir kennen; die gewöhnliche Luft ist circa $14\frac{1}{2}$mal schwerer als Wasserstoff. Er unterhält das Brennen nicht, denn brennende Körper erlöschen in einer Wasserstoffatmosphäre, doch ist er selbst bei genügendem Luftzutritte mit schwach leuchtender bläulicher Flamme brennbar. Die Wasserstoffflamme gehört zu den intensivsten Wärmequellen. Ebensowenig als das Brennen, ist der Wasserstoff imstande, das animalische Leben zu unterhalten; dies wird leicht begreiflich, wenn man weiß, daß der thierische Lebensproceß an die Oxydation der als Nahrung eingenommenen Substanzen geknüpft ist, mithin erlöschen muß, wenn sauerstofffreie Gase eingeathmet werden.

Darstellung. Die Darstellung des Wasserstoffes kann in verschiedener Weise durchgeführt werden. Man kann sich vor allem der zersetzenden Wirkung einiger Metalle auf Wasser bedienen, welche auf der mehr oder minder großen Begierde dieser Metalle sich mit Sauerstoff zu verbinden beruht. Die sauerstoffgierigsten Metalle entziehen dem Wasser den ganzen

Sauerstoff und zum Theile den Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, wodurch ein anderer Theil des Wasserstoffes in Freiheit gesetzt wird; so das Kalium und Natrium. Metalle, welche sich weniger leicht mit Sauerstoff verbinden, wirken in ähnlichem Sinne auf das Wasser erst bei höherer, mitunter bei ziemlich hoher Temperatur ein. So entbindet Magnesium den Wasserstoff bei 100 Grad C., Zink unterhalb der Rothglut, Eisen bei Rothglühhitze.

Einwirkung von Kalium und Natrium auf Wasser. Kalium ist ein silberweißes, fast wachsweiches Metall und wird gewöhnlich aus Potasche dargestellt. Es verbindet sich vehement mit Sauerstoff (oxydirt sich leicht). Deshalb muß es unter Steinöl, einer sauerstofffreien Flüssigkeit, aufbewahrt werden.

Wirft man ein Stückchen Kalium auf Wasser, so entzündet es sich sogleich und schwimmt, mit violetter Flamme brennend, unter Entwicklung weißer, zum Husten reizender Dämpfe, einige Zeit umher, bis es unter Explosion scheinbar verschwindet.

Welche chemischen Veränderungen hier mit dem Kalium und dem Wasser vor sich gehen, läßt sich eben wegen der Heftigkeit der Einwirkung nicht unmittelbar beobachten. Indes ist festgestellt worden, daß sich das Metall im Wasser als Kaliumhydroxyd KOH gelöst vorfindet, einer Verbindung von basischem (laugenhaftem) Charakter, in den meisten ihrer Eigenschaften, dem in analoger Weise aus Natrium erhältlichen Natriumhydroxyd ähnlich. Aus der Zusammensetzung des Natriumhydroxydes und aus der Aehnlichkeit des Verlaufes der Einwirkung von Natrium mit Wasser, die sich besser verfolgen läßt, ist zu schließen, daß die Wechselwirkung zwischen Kalium und Wasser nach der Gleichung

$$2\,H_2O + 2\,K = 2\,KOH + H_2$$

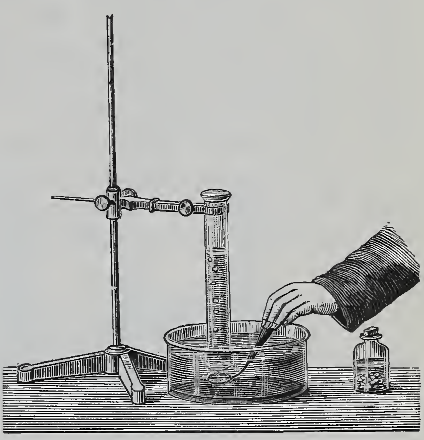
erfolgt.

Natrium, gewöhnlich aus Soda erzeugt (nebenbei mit Chlor verbunden das wohlbekannte Kochsalz $NaCl$ bildend), ist ein Metall von ähnlichen äußeren Eigenschaften wie das Kalium. Wirft man ein kleines, blank geschabtes Stück desselben auf kaltes Wasser, so schmilzt es zu einer silberweißen Kugel, welche unter Gasentwicklung zischend auf der Oberfläche des Wassers rotirt, um, immer kleiner werdend, schließlich zu verschwinden. Bei größeren Stücken Natrium erfolgt zum Schlusse Explosion. Wirft man das Natrium auf heißes Wasser oder verhindert man seine Bewegung und die damit verbundene Abkühlung, dadurch, daß man es nicht direct auf das Wasser, sondern auf ein darauf schwimmendes Löschpapier bringt, so tritt, wie beim Versuche mit Kalium, Entzündung ein. Die Flamme ist jedoch gelb gefärbt.

Das Wasser nimmt denselben laugenhaften (alkalischen) und ätzenden Geschmack an wie bei der Einwirkung von Kalium. Hier wie dort hat es die Fähigkeit erhalten, ein mit Curcuma gelb gefärbtes Papier rothbraun, ein mit angesäuerter Lackmustinctur rothgefärbtes aber blau zu färben. Fügt

man tropfenweise irgend eine verdünnte Säure, z. B. Salzsäure, so lange hinzu, bis die Flüssigkeit rothes wie blaues Lackmuspapier ungeändert läßt (bis sie »neutral« wird), dann ist der alkalische Geschmack verschwunden, aber auch der der zugesetzten Säure nicht wahrnehmbar, sondern ein salziger an seine Stelle getreten. Besitzt eine Substanz so wie das Kaliumhydroxyd und das bei dem zweiten Versuche gebildete Natriumhydroxyd Na OH die hier beschriebenen Eigenthümlichkeiten (alkalischen Geschmack, Bläuung von rothem Lackmus-, Bräunung von gelbem Curcumapapier, Aufhebung des sauren Charakters von Säuren), so nennt man sie eine Base. Indes gibt es auch Basen, welche geschmacklos sind und weder dem Curcuma- noch dem Lackmusfarbstoff*) verändern, weil sie sich in Wasser nicht lösen. Die Fähigkeit, Säuren zu neutralisiren, d. h. mit ihnen zusammengebracht, zu bewirken, daß sie aufhören sauer zu sein, kömmt allen Basen zu.

Fig. 5.



Wir kehren nun zu unserem Natriumversuche zurück. Wir haben die Bildung von Natriumhydroxyd constatirt. Wir können nun auch, worauf wir beim Kalium verzichten mußten, das gleichzeitig auftretende Gas sammeln und prüfen.

Wird zu diesem Behufe vermittelst eines Drahtlöffels, dessen Form aus Figur 5 ersichtlich ist, ein Stück Natrium rasch unter Wasser und unter die Mündung eines mit Wasser vollgefüllten Cylinders getaucht, so steigt in diesen ein Gas auf, das in seinen Eigenschaften als Wasserstoff erkannt werden kann.

Die Einwirkung von Wasser auf Natrium kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$2\,H_2O + 2\,Na = 2\,NaOH + H_2.$$

Ueberblicken wir nun den Verlauf der Einwirkung des Wassers auf Kalium und Natrium, so kommen wir zum Schlusse, daß in beiden Fällen neben Aetzkali (Kaliumhydroxyd), beziehungsweise Aetznatron (Natriumhydroxyd), Wasserstoff gebildet wird, der aber wegen der intensiven Wärmeentwicklung, von welcher die Kaliumeinwirkung begleitet ist, in dem einen Falle kaum frei geworden, sich entzündet, während in dem anderen Falle

*) Diese von den Chemikern oft angewendete Substanz wird aus der Färberflechte dargestellt. Sie steht dem Orseille oder dem Persio sehr nahe. Durch Säuren wird sie roth, durch Basen blau. Im neutralen Zustande ist sie violett.

die Entzündung nur dann erfolgt, wenn man die Einwirkungstemperatur durch Anwendung von heißem Wasser erhöht oder die Abkühlung durch Aufhebung der Rotation des Natriums theilweise verhindert.

Wir dürfen uns nicht wundern, daß die Wasserstoffflamme bei dem Experiment mit Kalium intensiv violett, beim Natriumversuche aber gelb gefärbt ist, während wir doch wissen, daß die Flamme des reinen Wasserstoffes kaum leuchtend bläulich erscheint. Die Flammenfärbungen sind bedingt durch Theilchen von Kalium-, beziehungsweise Natriumhydroxyd, welche, im brennenden Wasserstoff erhitzt, das ihnen eigenthümliche Licht ausstrahlen. Die zum Schlusse auftretende Explosion erklärt man dadurch, daß man annimmt, daß sich aus dem Kalium eine glühende Kugel von Kaliumhydroxyd bildet, die vorerst durch das sich entwickelnde Wasserstoffgas außer Berührung mit Wasser gehalten wird. In dem Momente aber, wo die Gasentwicklung aufhört, benetzt das Wasser diese glühende Kugel, es wird plötzlich eine relativ große Menge Wasserdampf gebildet, theilweise wegen des glühenden Zustandes derselben, theilweise weil wasserfreies Kaliumhydroxyd sich in Wasser unter starker Temperaturerhöhung löst. Die momentane Dampfentwicklung ist die unmittelbare Ursache der Explosion.

An die zuletzt gegebenen beiden Reactionsgleichungen möchten wir noch einige Bemerkungen anknüpfen.

Es könnte sich die Frage aufdrängen, warum dieselben nicht die Form

$$H_2O + K = KOH + H$$
$$H_2O + Na = NaOH + H$$

erhalten haben, da diese ja dieselben richtigen Mengenverhältnisse der in Wechselwirkung getretenen Stoffe und der gebildeten Producte ausdrücken und überdies einfacher sind?

Daß dies nicht rationell wäre, ergibt sich nun aus folgender Betrachtung: Es ist uns bekannt, daß der freie Wasserstoff aus Molecülen, die je zwei Atome Wasserstoff enthalten, besteht; es müssen demnach unsere Reactionen, was die Menge der wirkenden Stoffe anbelangt, zum mindesten in einem solchen Betrage stattfinden, daß zwei Atome Wasserstoff gebildet werden, die, kaum entstanden, zu einem Molecül zusammentreten. Dieser Bedingung entsprechen nicht die einfachen, sondern bloß die mit 2 multiplicirten Gleichungen.

In den somit als richtiger erkannten Gleichungen finden sich die Ausdrücke 2 K, 2 Na, hingegen H_2. Was für ein Bewandtniß hat es damit? Die Schreibweise H_2 bedeutet, daß zwei zu einem Molecüle vereinigte Wasserstoffatome gemeint sind. Die Dichte des Kalium- und Natriumdampfes ist nicht ermittelt, das Moleculargewicht und die Molecularformel dieser Metalle daher unbekannt. Es wäre daher willkürlich, durch die Schreibweise K_2, Na_2 zu behaupten, ihr Molecül bestehe aus zwei Atomen. 2 K und 2 Na geben daher nur 2×39, beziehungsweise 2×23 Gewichtstheile an.

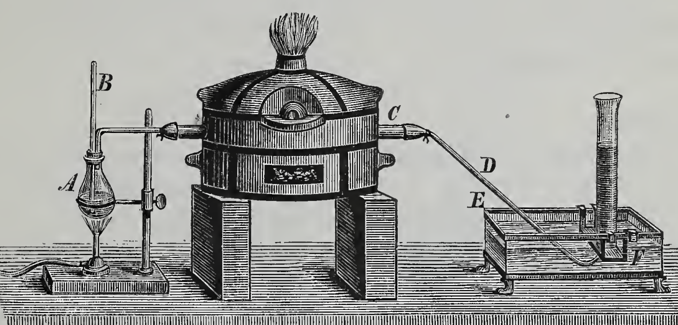
Die bereits flüchtig erwähnte Einwirkung von Magnesium auf Wasser erfolgt in merklicher Weise erst bei 100 Grad C. Sie wird wiedergegeben durch die Gleichung:

$$Mg + 2\,HOH = Mg\,(OH)_2 + H_2.$$

Das Magnesiumhydroxyd ist im Gegensatze zu den Hydroxyden des Kaliums und Natriums eine in Wasser kaum lösliche Base.

Daß das Magnesium auf das Wasser erst bei erhöhter Temperatur einwirkt, steht im Einklang mit seiner gegenüber dem Kalium und Natrium bei weitem geringeren Oxydirbarkeit. Während diese bei gewöhnlicher Temperatur sich so außerordentlich leicht mit Sauerstoff verbinden, daß ihre frische und blanke Schnittfläche schon nach wenigen Secunden, dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff ausgesetzt, matt werden, indem sich dünne Schichten der Sauerstoffverbindung darauf bilden, bleibt Magnesium bei

Fig. 6.



gewöhnlicher Temperatur lange Zeit hindurch metallisch glänzend. Erst wenn man es in Form von Pulver, Draht oder dünnem Band an der Luft vermittelst einer Flamme erhitzt, verbindet es sich unter blendendem Leuchten mit Sauerstoff zu Magnesiumoxyd (Magnesia) Mg O.

Einwirkung von glühendem Eisen auf Wasserdampf. Ein eisernes Rohr, Figur 6, welches zum größten Theile mit zerschnittenem, feinem und blankem Eisendrahte gefüllt ist, wird in einem passenden Gas- oder Kohlenofen zum Glühen erhitzt, während aus einem Kochkolben A, der mit einer Sicherheitsröhre B versehen ist,*) durch eine entsprechende Röhrenverbindung Wasserdampf hindurchgeleitet wird. Das von dem Kolben abgewendete Ende des Eisenrohres C trägt ein Gasentbindungsrohr D, das in die pneumatische Wanne (Gaswanne) E führt. Diese besteht aus dem

*) Dieses Rohr taucht unter das Niveau des im Kolben befindlichen Wassers und ist beiderseits offen. Bei einer etwaigen unbeabsichtigten Druckverminderung im Apparate wird nicht das Wasser der pneumatischen Wanne, sondern durch das Sicherheitsrohr Luft eingesaugt.

Wassergefäß und der sogenannten Brücke F, einem passend gebogenen Blechstreifen, dessen horizontale, von Wasser bedeckte Strecke zum Daraufstellen von mit Wasser gefüllten, mit der Mündung nach abwärts gerichteten Cylindern dient. In diesem werden die Gase, hier der durch die Einwirkung des Wassers auf das glühende Eisen entstandene Wasserstoff, aufgefangen. Das Gasentbindungsrohr mündet unterhalb der Brücke. Das Gas kann durch ein Loch in der Brücke in die Cylinder gelangen. An der Stelle, wo sich die Oeffnung in der Brücke befindet, ist zur Erleichterung des Auffangens der Gase unterhalb ein trichterförmiger Gasfang angebracht. Vor Beginn des eigentlichen Versuches wird die Luft aus dem Apparate durch Wasserdampf verdrängt. Hat man genügend lange Wasserdampf durch das glühende Rohr geleitet, so zeigt sich nach dem Erkalten der vorher blanke Eisendraht mattgrau; es hat sich oberflächlich Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 gebildet, dieselbe Verbindung, die auch entsteht, wenn man metallisches Eisen bei Luftzutritt glüht. Beim Hämmern solchen glühenden Eisens löst sich diese Substanz in Form grauer Blättchen ab, was ihre gewöhnliche Bezeichnung als Eisenhammerschlag veranlaßt hat. Die Einwirkung von Wasser auf Eisen wird durch die Gleichung

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$$

veranschaulicht.

Die Einwirkung des Wasserdampfes auf glühendes Eisen erstreckt sich nur in eine geringe Tiefe der Eisenmasse, da das gebildete und in diesem Falle fest haftende Eisenoxyduloxyd als schützende Hülle die tiefer eindringende Wirkung des Wasserdampfes verhindert. Solch oberflächlich oxydirtes Eisen erweist sich auch gegenüber dem gewöhnlichen blanken als luftbeständiger. Es kann wegen der bereits vorhandenen Oxydhülle von der Luft nicht weiter oxydirt werden, es rostet nicht. Dieses Verfahren, Eisen vor dem Rost zu schützen, findet seit einigen Jahren ausgedehnte technische Anwendung. (Inoxydirtes Eisen.)

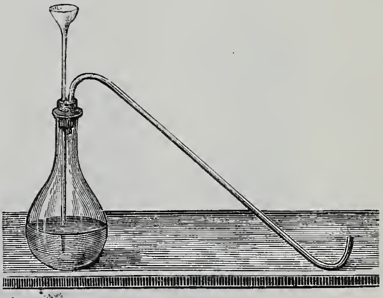
Darstellung von Wasserstoff durch Einwirkung von Metallen auf verdünnte Säuren. Unter Säuren versteht man Verbindungen, welche im Molecül mindestens ein Atom Wasserstoff enthalten, das durch Metalle ersetzt werden kann. Falls sie in Wasser löslich sind, schmecken sie sauer und färben blaues Lackmuspapier roth. Bei manchen Säuren findet die Substitution des Wasserstoffes schon durch directe Einwirkung des Metalls auf die mit Wasser verdünnte Säure statt. So entwickelt metallisches Eisen aus verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder aus verdünnter Schwefelsäure bereits in der Kälte lebhaft Wasserstoff. Die gleichzeitig gebildeten Producte, welche an Stelle des Wasserstoffes der Säuren Eisen enthalten, heißen Eisensalze und speciell Eisenchlorür in dem einen, Eisensulfat (Eisenvitriol, schwefelsaures Eisen) in dem anderen Falle. In ähnlicher Weise wirkt Zink auf diese beiden Säuren ein, indem neben Wasserstoff Zinkchlorid oder Zinksulfat (schwefelsaures Zink, Zinkvitriol) entsteht, wie dies durch folgende Gleichungen gezeigt wird.

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$$
$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$
$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$
$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

Indes wird nicht von allen Metallen aus verdünnten Säuren Wasserstoff entbunden. Vollkommen unangegriffen bleiben z. B. von Salzsäure oder Schwefelsäure die edlen Metalle Platin und Gold. Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf Silber nur äußerst träg ein, verdünnte Salzsäure gar nicht.

Quecksilber und Kupfer werden von diesen Säuren nur unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes zu den entsprechenden Salzen gelöst, ohne daß dabei Wasserstoff frei wird. Denn dieser verbindet sich unmittelbar im Entstehungszustande mit dem in der Flüssigkeit gelösten Luftsauerstoff. Anderseits wirken zwar gewisse Säuren auf die meisten Metalle ein, doch so, daß der entstehende Wasserstoff mit einem Theile der Säure selbst in Reaction tritt, was zur Folge hat, daß an Stelle des Wasserstoffes eben jene Producte gebildet werden, die aus der Reaction zwischen Säure und Wasserstoff resultiren. So löst zwar die Salpetersäure alle Metalle, bis auf Gold, Platin und Iridium, zu den entsprechenden salpetersauren Salzen (Nitraten), aber an Stelle von Wasserstoff bilden sich hierbei, wie später genauer gezeigt werden wird, einerseits Wasser und anderseits gewisse Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes als Reactionsproducte des eben entstehenden Wasserstoffes und der Salpetersäure.

Fig. 7.



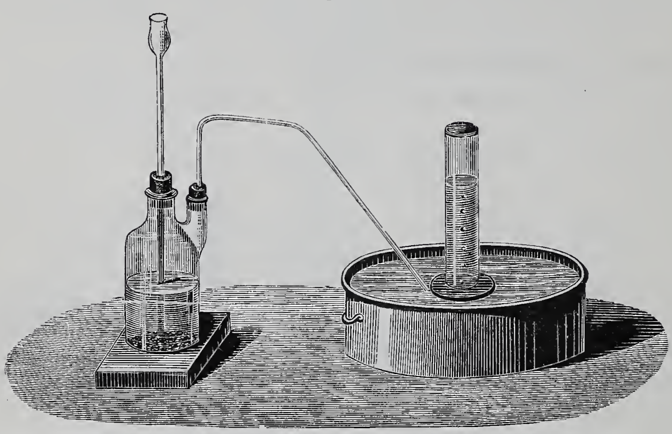
Für die praktische Darstellung des Wasserstoffes empfiehlt es sich, Zink und verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure anzuwenden. Eisen wäre zwar billiger als Zink, der daraus entwickelte Wasserstoff ist aber weniger rein; dies verräth sich schon durch seinen unangenehmen Geruch, während reiner Wasserstoff vollkommen geruchlos ist. Die riechende Verunreinigung des aus Eisen entwickelten Wasserstoffes besteht aus Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen, zu deren Bildung der im gewöhnlichen Eisen immer vorhandene Kohlenstoff Anlaß gibt.

Zur Entwicklung von Wasserstoff aus Zink und den genannten verdünnten Säuren kann man sich verschieden construirter Apparate bedienen; den einfachsten, allerdings auch am wenigsten bequemen stellt die nebenstehende Figur dar. Er besteht (Fig. 7) aus einem Kolben, in dessen Hals ein doppelt durchbohrter Stopfen mit Sicherheits- und Gasentwicklungsrohr passend eingesetzt ist. Figur 8 zeigt eine andere Form des Apparates. Auf das bereits im Kolben befindliche, etwa in Kirschkerngröße granulirte Zink wird durch die Trichterröhre verdünnte Säure eingegossen, worauf

sofort die Gasentwicklung beginnt. Man wendet entweder mit ihrem 6—8fachen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure oder mit ihrem vierfachen Volum Wasser verdünnte Salzsäure an. Mitunter wirkt das Zink nur träge auf die Säure ein, im allgemeinen um so träger, je reiner es ist; wenige Tropfen Kupfervitriollösung beschleunigen dann die Gasentwicklung ganz bedeutend.

Das aus dem Apparate erst entweichende Gas ist lufthältig und explodirt daher bei Annäherung einer Flamme mit großer Gewalt. Wenn man die Absicht hat, den dem Apparate entströmenden Wasserstoff zu entzünden, ist es daher unbedingt geboten, damit so lange zu warten, bis sich der Wasserstoff als luftfrei erweist. Ob dem Wasserstoff noch Luft beigemengt ist oder nicht, erfährt man durch folgenden einfachen Versuch: Man stülpt

Fig. 8.



über die äußere Mündung des Gasentbindungsrohres, die Oeffnung nach unten gekehrt, eine Probirröhre (Eprouvette), zieht sie nach einigen Minuten von der Gasentbindungsröhre ab, verschließt sie mit dem Daumen und hält sie, immer die Mündung nach unten, an eine Flamme. Nachdem man dieser bis auf einige Centimeter nahe gekommen, zieht man den Daumen weg und nähert den Probecylinder vollends der Flamme. War der Wasserstoff luftfrei, so entzündet er sich unter ganz schwacher Verpuffung und brennt ruhig mit bläulicher Flamme in die Eprouvette hinein; war er aber noch mit Luft gemengt, so erfolgt die Entzündung unter lautem Knall oder schrillem Pfiff; von einem Hineinbrennen in die Eprouvette ist dann nichts zu bemerken.

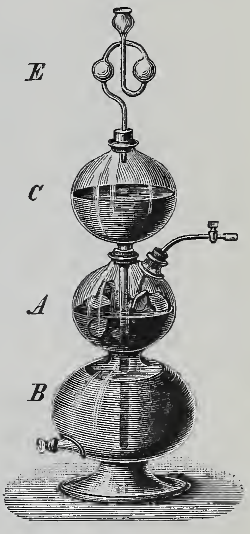
Von einem noch mit Luft gefüllten, aber bereits Wasserstoff entwickelnden Apparate ist sorgfältigst jede Flamme fernzuhalten.

Die Gasentwicklung hört bei vorhandenem Ueberschusse von Säure selbstverständlich dann auf, wenn alles Zink in Form des entsprechenden

Zinksalzes in Lösung gegangen ist, oder falls das Metall im Ueberschusse vorhanden war, wenn alle Säure in das Salz umgewandelt ist. Willkürlich kann die Gasentwicklung nur sistirt werden, indem man die noch wirksame Säure vom Zink abgießt. Dieser Uebelstand ist bei dem von Kipp angegebenen Apparate vermieden (Fig. 9).

Zwei mit einander communicirende Kugeln A und B sind jede mit einer seitlichen Oeffnung versehen, von denen die untere, während des Gebrauches mit einem massiven Pfropf verschlossen, zum Ausgießen der erschöpften Säure, die obere zum Einfüllen des Zinks dient. Diese Oeffnung trägt während des Gebrauches einen Pfropf, in dessen Bohrung ein aus Glas gefertigter Hahn, der das Gas weiter leitet, eingesetzt ist. In einer zweiten nach aufwärts gekehrten Oeffnung der oberen Kugel ist der röhrenförmige Fortsatz einer dritten Kugel C luftdicht eingeschliffen, der mit seiner unteren Mündung bis auf den Boden der unteren Kugel reicht. Die obere Oeffnung der dritten Kugel dient zum Einfüllen der Säure. E ist ein aufgesetzter Sicherheitstrichter. Um das Durchfallen von Zinkstücken in die unterste Kugel zu verhüten, ist an der Stelle, wo sie in die mittlere Kugel übergeht, eine ringförmige durchlöcherte Kautschukplatte angebracht, welche von dem Röhrenfortsatz der oberen Kugel durchsetzt wird. Man füllt die mittlere Kugel fast vollständig mit Zink, setzt den geöffneten Glashahn ein und gießt in die obere Kugel verdünnte Säure, welche in die untere Kugel abfließt. Ist die untere Kugel fast ganz gefüllt, dann schließt man den Hahn und gießt noch Säure nach; diese fließt nun nicht mehr nach unten ab, weil die in der mittleren Kugel enthaltene Luft bei geschlossenem Hahne keinen Ausweg findet. Oeffnet man aber den Hahn, so wird die Luft durch die nachfließende Säure herausgedrängt, die Säure gelangt in der mittleren Kugel mit dem Zink in Berührung, es entwickelt sich Wasserstoff. Um der Gasentwicklung Einhalt zu thun, braucht man bloß den Hahn zu schließen; es entwickelt sich noch ein wenig von dem Gase, welches, keinen Ausweg findend, den Druck in der mittleren Kugel erhöht, und so bewirkt, daß die Säure, welche durch den röhrenförmigen Fortsatz in die obere Kugel ausweichen kann, aus der mittleren Kugel hinausgedrängt wird. Da nun die Berührung mit dem Zink aufhört, hat die Gasentwicklung ein Ende; durch bloßes Oeffnen des Hahnes kann sie, so lange Zink und Säure noch vorhanden sind, jederzeit wieder in Gang gebracht werden.

Fig. 9.



Darstellung des Wasserstoffes durch Elektrolyse. Ein mächtiges Mittel zur Zerlegung von Verbindungen bietet uns der galvanische Strom.

Wird ein solcher durch eine leitende Lösung einer zusammengesetzten Substanz geschickt, so scheidet sich an der Eintrittsstelle des Stromes (positiver Pol, positive Elektrode) der elektro-negative Bestandtheil, an der Austrittsstelle aber (negativer Pol, negative Elektrode) die elektro-positive Componente aus. Diesen Vorgang nennt man die Analyse durch den elektrischen Strom, kürzer Elektrolyse. Unterwerfen wir irgend eine Wasserstoffverbindung dieser Zerlegungsmethode, so scheidet sich an der negativen Elektrode Wasserstoff aus, an der positiven das zweite mit dem Wasserstoff verbunden gewesene Element, welches sich dem Wasserstoffe gegenüber negativ verhält. So treten an den Elektroden Wasserstoff und Chlor auf, wenn wir Chlorwasserstoffsäure, Wasserstoff und Sauerstoff, wenn wir Wasser, endlich Wasserstoff und Stickstoff, wenn wir Ammoniak elektrolysiren. Bei Rücksichtnahme auf die mehr oder minder große Löslichkeit dieser Gasarten in den in Elektrolyse begriffenen Flüssigkeiten läßt sich durch diese Versuche die wichtige Thatsache constatiren, daß das Verhältniß der an beiden Elektroden auftretenden Gasvolumina erstens durch ganze, einfache Zahlen (1, 2, 3 . . . .) ausdrückbar ist, und zweitens, daß die Gase in genau demselben Volumverhältnisse auftreten, in welchem sie sich zu der betreffenden Verbindung vereinigen. So sehen wir bei der Elektrolyse des Wassers für je 2 Volume Wasserstoff an der negativen, 1 Volum Sauerstoff an der positiven Elektrode auftreten, während bei der Zerlegung der Chlorwasserstoffsäure durch den Strom von beiden Gasen gleiche Volumina entstehen, und endlich bei der Zerlegung des Ammoniaks für je 3 Volume Wasserstoff 1 Volum Stickstoff gebildet wird.

An dieser Stelle mag auch noch auf eine andere merkwürdige Erscheinung, die bei der Elektrolyse von Verbindungen zu Tage tritt, hingewiesen werden. Leitet man denselben Strom, d. h. Strom von gleicher Intensität, durch die Lösungen mehrerer Verbindungen, so verhalten sich die Mengen der in gleichen Zeiten durch Elektrolyse ausgeschiedenen Bestandtheile (Jonen) geradeso, wie jene Gewichtsmengen derselben, die sich in ihren Verbindungen gegenseitig ersetzen können, wie ihre Aequivalente. Senden wir beispielsweise den Strom durch eine Auflösung von Kupfersulfat (Kupfervitriol) $Cu\,SO_4$, von hier vermittelst eines metallischen Leiters in ein zweites Gefäß, in welchem sich Nickelsulfat $Ni\,SO_4$, und von da in ein drittes Gefäß, in welchem sich Quecksilberchlorid (Sublimat) $Hg\,Cl_2$ in Lösung befindet, und von welch letzterem die Leitung zur galvanischen Batterie zurückführt, so daß demnach diese drei Lösungen in demselben Stromkreis eingeschaltet sind, so bemerken wir an den entsprechenden Austrittselektroden die Ausscheidung von metallischem Kupfer, Nickel, Quecksilber. Würden die in derselben Zeit ausgeschiedenen Metalle gewogen, so würden für je 63·2 Gewichtstheile Kupfer 59 Gewichtstheile Nickel und 200 Gewichtstheile Quecksilber gefunden werden.

Bei anderen Versuchen, mit veränderter Stromintensität, würden die in derselben Zeit ausgeschiedenen Metalle sich zwar proportional der Strom-

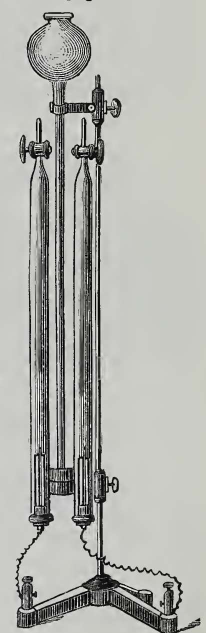
stärke verändert zeigen, das Verhältniß derselben unter einander bliebe aber bei jedem Versuche das gleiche.

Würden wir z. B. bei einem zweiten Versuche mit einem doppelt so starken Strome arbeiten, so würden wir in derselben Zeit doppelt so viel Kupfer, aber auch doppelt so viel Nickel und doppelt so viel Quecksilber erhalten, wie in dem ersten Versuche, ihre Gewichtsmengen würden sich aber wieder verhalten, wie:

$$63{\cdot}2 : 59 : 200.$$

Nun wenden wir uns der Darstellung des Wasserstoffes durch Elektrolyse seiner Sauerstoffverbindung, des Wassers, wieder zu. Reines Wasser ist ein sehr schlechter Stromleiter; wir müßten äußerst starke Ströme anwenden, um dasselbe elektrolysiren zu können. Machen wir es aber durch Zusatz von etwa 10 Procent Schwefelsäure gut leitend, dann geht die Elektrolyse mit Anwendung von ein oder zwei mäßig großen Bunsen'schen Elementen (Zink, Chromsäure, Kohle) gut von statten. Wir bedienen uns dazu des nebenstehend abgebildeten Apparates (Fig. 10). Er besteht aus drei mit einander communicirenden Röhren, von denen die mittlere eine Kugel trägt und immer offen bleibt, die beiden seitlich angeordneten aber durch Hähne an ihrem oberen Ende geschlossen werden können. Der Verschluß ihrer unteren Enden wird durch Kautschuk- oder Glasstopfen bewirkt, in welchen Platindrähte luftdicht eingesetzt sind, die innerhalb der Röhren in zwei Platinblechstreifen ausmünden.

Fig. 10.



Wir gießen durch die mittlere Röhre, bei beiderseits offenen Hähnen, mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser ein, bis dieses die Hähne erreicht hat, und schließen nun die letzteren. Der von der Batterie kommende Strom tritt nun rechts durch die Platinelektrode ins Wasser ein, gelangt durch die Communication zur linken Elektrode und geht von hier zur Batterie zurück. Ist die metallische Leitung außer durch die Strecke angesäuerten Wassers nirgends unterbrochen, so sieht man von beiden Elektroden eine, je nach der Stromintensität mehr oder minder lebhafte Gasentwicklung eintreten, welche in demselben Momente aufhört, wo wir den Strom unterbrechen. Lassen wir ihn längere Zeit hindurch die Flüssigkeit passiren, so sammeln sich die gebildeten Gase unterhalb der Glashähne an, und zwar links etwas mehr denn doppelt so viel, als rechts. Das auf der linken Seite auftretende Gas ist Wasserstoff, das andere Sauerstoff. Der Umstand, daß vom Sauerstoff im Wasser etwas mehr gelöst bleibt als vom Wasserstoff, bewirkt, daß das Verhältniß von 1 : 2 zu Gunsten des Wasserstoffes etwas verändert erscheint. Hat man den Versuch einige Zeit andauern lassen, so daß man annehmen

kann, daß die Flüssigkeit mit Wasserstoff und Sauerstoff ganz gesättigt ist, also neue Mengen derselben nicht mehr aufnehmen kann, öffnet nun die Hähne, so daß die Gase entweichen, und schließt sie wieder, wenn dies geschehen, so werden die von jetzt ab gebildeten Mengen von Sauerstoff und Wasserstoff sich in ihrem Volum genau verhalten wie 1 : 2.

Es braucht kaum gesagt zu werden, daß die durch die Gase verdrängte Flüssigkeit in die Kugel des mittleren Rohres ausweichen kann.

Dieser Versuch lehrt nicht bloß die elekrolytische Darstellung des Wasserstoffes, er zeigt auch, daß das Wasser, die weitverbreitetste und wichtigste Verbindung dieses Elementes, aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht, die darin im Verhältniß von 2 : 1 Volum enthalten sind.

Diese Erfahrung wird durch ein später vorzuführendes Experiment eine nothwendige Ergänzung finden, indem gezeigt wird, daß 2 Volume Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff sich glattauf zu Wasser vereinigen, welches in Dampfform 2 Volume einnimmt.

Demonstration der wichtigsten Eigenschaften des Wasserstoffes.

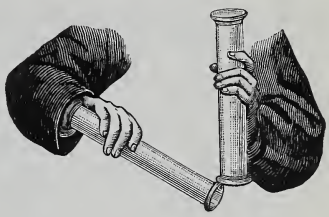
1. Wasserstoff ist bedeutend leichter als atmosphärische Luft. Dies kann in einfacher Weise gezeigt werden, am allereinfachsten wohl dadurch, daß man auf die beiden Wagschalen einer noch 1 Decigramm anzeigenden Wage zwei dünnwandige Bechergläser von mindestens 1 Liter Inhalt stellt, durch entsprechend zugelegte Gewichte equilibrirt und nun das eine der Gläser von der Wage wegnimmt, mit der Mündung nach unten durch »Verdrängung« *) mit trockenem Wasserstoff füllt und in eben dieser Stellung wieder

*) Offene Gefäße werden durch Verdrängung in verschiedener Weise mit Gasen gefüllt, je nachdem diese specifisch schwerer oder leichter sind als atmosphärische Luft. Im ersteren Falle wird die das Gas zuführende Glas- oder Kautschukröhre bis auf den Boden des aufrechtstehenden Gefäßes geleitet. Das einströmende Gas drängt nun, indem es das Gefäß von unten auf erfüllt, die Luft vor sich her, in ähnlicher Weise, wie wenn man das Gefäß mit Wasser füllen würde, und fließt, wenn es den Rand des Becherglases erreicht hat, über diesen nach der Seite ab. — Will man das Gefäß mit einem leichteren Gase als Luft füllen, so wird dieses durch ein gleichfalls bis auf den Boden des ersteren reichendes Rohr zugeführt, nur muß sich das Gefäß in umgekehrter Stellung befinden. Das Gas erfüllt anfangs die oberen Partien desselben, schließlich das ganze Gefäß, indem es die Luft nach unten hin verdrängt. Der mit schwerem Gase gefüllte, mit der Mündung nach oben gekehrte, sowie der das leichte Gas enthaltende umgekehrte Recipient, behalten auch in offenem Zustande ihre gasförmige Füllung einige Zeit hindurch; indes nicht allzulange, denn infolge der eminenten Fähigkeit der Gase zu diffundiren (ineinander zu fließen), dringt bald Luft in die Gefäße ein, während das darin enthalten gewesene Gas in entsprechender Menge entweicht, bis es schließlich ganz durch Luft ersetzt ist. Hier mag noch bemerkt werden, daß man Gase trocknet, indem man sie entweder durch concentrirte Schwefelsäure leitet, welche Wasserdunst gierig zurückhält, oder auch, indem man sie über feste hygroskopische (wassergierige) Substanzen, z. B. trockenes Chlorcalcium oder Phosphorpentoxyd, streichen läßt.

auf die Wage bringt. Es wird sich nun zeigen, daß die Wasserstoffseite der Wage erheblich leichter geworden ist. Der Grund dieser Erscheinung ist vollkommen klar. Das mit Wasserstoff gefüllte Becherglas ist leichter als das mit Luft gefüllte, weil eben das durch das Becherglas gegebene Volum Wasserstoff weniger wägt als das gleiche Volum Luft, während sich selbstverständlich das Gewicht der Bechergläser selbst nicht geändert hat.

Anschließend an diesen Versuch läßt sich auch zeigen, daß Wasserstoff wegen seiner Leichtigkeit aus einem Gefäß in das andere in umgekehrter Weise wie etwa Wasser umgegossen werden kann. Man nimmt zu diesem Behufe die beiden Gläser, die Mündung nach unten, in je eine Hand, so daß sich ihre Ränder berühren. Man dreht nun das mit Wasserstoff gefüllte allmählich mit der Mündung nach oben, gewissermaßen die Berührungsstelle der beiden Becher als Charnier benützend, so wie es die Abbildung zeigt (Fig. 11), und stellt dann die Bechergläser in derselben Stellung, die sie nach der Operation des Umgießens angenommen haben, auf die ihnen zukommende Wagschale wieder zurück. Es zeigt sich nun, daß die bei der ersten Wägung leichtere Seite der Wage jetzt zur schwereren geworden ist. Es kann dies auch gar nicht anders sein, denn das früher mit Wasserstoff gefüllte Glas ist nun mit Luft, das andere mit Wasserstoff gefüllt.

Fig. 11.



Wollte man das absolute Gewicht einer Raumeinheit Wasserstoff bestimmen, so müßte man vermittelst einer sehr genauen Wage das Gewicht eines vollkommen luftleeren, mit Hahn verschließbaren Gefäßes, dann das Gewicht desselben mit reinem, trockenen Wasserstoff, von ermitteltem Drucke B_0 und ermittelter Temperatur T gefüllt, feststellen. Die Gewichtszunahme P des gefüllten Recipienten ergäbe dann das Gewicht des Wasserstoffes von einem Volum, welches gleich ist dem genau zu ermittelnden Kubikinhalte des Gefäßes.

Aus den festgestellten Daten kann nach der Formel:

$$G = P : \frac{V B_0}{760 (1 + \alpha T)}$$

das absolute Gewicht von 1 Liter Wasserstoff G, gemessen bei Null Grad und 760 Millimeter Druck berechnet werden. In dieser Formel bedeutet P die Gewichtszunahme des mit Wasserstoff gefüllten gegenüber dem luftleeren Gefäße, V den Kubikinhalt desselben ausgedrückt in Litern, B_0 den Druck, unter welchem der Wasserstoff eingefüllt wurde, ausgedrückt in Millimetern Quecksilbersäule von Null Grad, welche diesem Drucke das Gleichgewicht halten würde, α den Ausdehnungscoëfficienten der Gase, d. i. 0·00366, und T die Temperatur, welche den Wasserstoff während des Einfüllens besessen hat. Die Ermittelung des absoluten Gewichtes einer Raumeinheit Wasserstoff ist

hier, dem Rahmen des Werkes entsprechend nur im Umrisse vorgeführt worden. Die Begründung der gegebenen Formel findet sich im physikalischen Theile dieses Werkes.

2. Wasserstoff ist brennbar, unterhält aber das Brennen nicht. Man füllt in der pneumatischen Wanne einen Cylinder vollständig und luftfrei mit Wasserstoff, hebt ihn, die Mündung nach unten, aus dem Wasser und führt, nirgends die feuchte Glaswand berührend, ein brennendes, an entsprechend gebogenem Drahthalter befestigtes Kerzchen bis in die Mitte des Cylinders ein. Das Kerzchen erlischt, der Wasserstoff aber brennt an der Mündung des Glascylinders mit wenig leuchtender, bläulicher Flamme heraus. Beim Herausziehen entzündet sich die Kerze wieder an dem brennenden Wasserstoffe.

Es ist gut, diesen Versuch wegen der schwer sichtbaren Wasserstoffflamme in einem nur mäßig erleuchteten Raume auszuführen.

Auch vermittelst der Brennbarkeit läßt sich das Umgießen des Wasserstoffes demonstriren. Der Inhalt des mit dem umgegossenen Gase gefüllten Cylinders erweist sich als brennbar, während in jenem Gefäße, das den Wasserstoff zuerst enthalten hatte, das Kerzchen ruhig weiter brennt wie in Luft und keine Wasserstoffflamme sichtbar wird.

3. Die Demonstration der Unfähigkeit des Wasserstoffes, das thierische Leben zu unterhalten, versteht sich von selbst. Irgend welche kleine Thiere verenden sehr bald, wenn man sie in einen mit Wasserstoff gefüllten Recipienten bringt, und zwar durch Erstickung infolge Sauerstoffmangels.

4. Wasserstoff bildet mit Luft ein explosives Gasgemenge. Von zwei kleinen gleich weiten Cylindern mit eben geschliffenem Rande, von denen der eine etwa vier- bis fünfmal so viel faßt wie der andere, wird der kleinere durch Verdrängung mit Wasserstoff gefüllt; der andere (mit Luft gefüllte) daruntergeschoben, so daß die Mündungen beider sich berühren und vollkommen decken. Beide Cylinder werden in dieser Stellung behufs Mischung der Gase mehrere Male um die Horizontalaxe gedreht; zuletzt soll sich der kleine Cylinder wieder oben befinden. Man zieht ihn von dem ersteren weg und nähert ihn, die Mündung nach unten, einer Flamme. Es erfolgt eine laute Detonation.

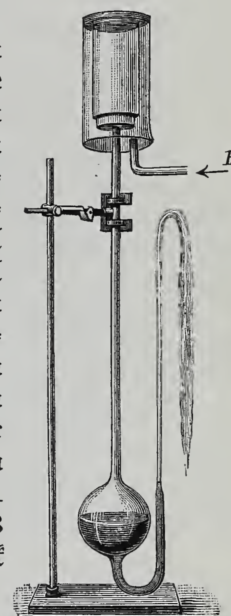
Der kleine Cylinder soll nicht mehr als 50 Kubikcentimeter fassen und aus dickem Glase gefertigt sein, der Versuch verläuft dann ganz gefahrlos.

Die Fähigkeit, mit Luft gemengt, bei der Entzündung zu explodiren, kommt übrigens nicht bloß dem Wasserstoffe, sondern überhaupt jedem brennbaren Gase, z. B. auch dem Leuchtgase oder dem in den Höhlen von Steinkohlenlagern sich ansammelnden Grubengase (schlagende Wetter) zu. Der Grund dieser Erscheinung soll gelegentlich der Erörterung der Verbrennungserscheinungen genauer besprochen werden.

5. Diffusion des Wasserstoffgases. Es ist eine Eigenthümlichkeit aller Gase, sich im freien Raume, soweit er nicht durch feste oder flüssige

Wände begrenzt ist, gleichgiltig, wie groß er ist, und gleichgiltig, ob er bereits von anderen Gasarten erfüllt ist oder nicht, auszubreiten. Stellen wir uns zwei Kammern vor, bloß durch eine feste, aber luftdicht abschließende Wand von einander geschieden, jede mit einer besonderen Gasart gefüllt, und entfernen wir ohne sonstige Veränderung die scheidende Zwischenwand, so wird sich nach kurzer Zeit eine Gasprobe, die wir an beliebiger Stelle diesem nun zu Einem gewordenen Raume entnehmen, als aus beiden Gasen bestehend erweisen. War die Kammer, die das Gas A enthalten hatte, doppelt so groß als die andere, so wird die Probe, gleichen Druck in beiden Kammern vor Wegnahme der Zwischenwand vorausgesetzt, vom Gase A doppelt so viel dem Volumen nach enthalten, als vom Gase B.

Fig. 12.



Etwas anders gestaltet sich der Vorgang, wenn die Diffusion der Gase nicht frei, sondern durch eine poröse Zwischenwand, etwa aus Gyps oder unglasirtem Thon, geschieht. Wir stellen uns wieder unsere beiden Kammern vor, nehmen aber außer der luftdichten wegnehmbaren Zwischenwand eine dahinter befindliche poröse an. Die Gase in beiden Kammern sollen einmal dasselbe specifische Gewicht besitzen, das andere Mal sei das Gas A erheblich leichter als B; in beiden Fällen sei der Gasdruck in beiden Kammern vor Wegnahme der luftdichten Zwischenwand gleich. Beseitigen wir dieselbe, so wird die Diffusion der gleich schweren Gase durch das poröse Diaphragma zwar langsamer stattfinden, wie ohne dieses, aber nach beiden Seiten hin mit gleicher Schnelligkeit. So viel als vom Gase A nach der einen Seite, gerade so viel wird vom Gase B nach der anderen Seite hindurchgehen. Der Gasdruck wird in beiden Kammern derselbe bleiben.

Wäre aber das Gas A leichter als das Gas B, so würde unmittelbar nach Wegnahme der luftdichten Wand durch die poröse in derselben Zeiteinheit mehr von A hindurchgehen, als von der anderen Seite her durch B ersetzt wird. Die nächste Folge wäre eine Druckzunahme in B, eine Druckabnahme in A.

Diese Erscheinung läßt sich nun sehr schön gerade am Wasserstoff, dem leichtesten aller Gase, in folgender Weise demonstriren.

An das obere Ende des langen Schenkels eines U-förmigen Rohres ist (Fig. 12) vermittelst eines Kautschukstopfens eine Zelle aus unglasirtem Thon, wie man sie für galvanische Elemente zu benützen pflegt, befestigt. Ueber die Thonzelle ist ein kleines Glasgefäß gehängt, welches durch seine untere offene Mündung mittelst Verdrängung mit Wasserstoff gefüllt werden kann. Die Thonzelle muß sich ganz innerhalb des Gefäßes befinden. Der

zweite kurze Schenkel des U-Rohres endigt in eine offene Spitze. Die Kugel des U-Rohres ist mit Wasser gefüllt. Leitet man nun einen starken Wasserstoffstrom in das Glas über der Thonzelle, so daß diese ganz von demselben umgeben ist, so findet sofort ein Austausch der Gase statt, indem durch die Poren des Thones Wasserstoff in den langen Schenkel des U-Rohres und Luft aus demselben in den Raum des Glascylinders tritt. Da aber die Menge des eintretenden Wasserstoffes gegenüber der austretenden Luft überwiegt, wird der Druck im Gefäße derart gesteigert, daß aus dem kurzen Schenkel das Wasser in Form eines Strahles von beträchtlicher Höhe herausgedrückt wird. Sistirt man den Wasserstoffstrom und nimmt die Glocke weg, so wird die Erscheinung umgekehrt; durch den Thon diffundirt in die freie Atmosphäre mehr Wasserstoff, als aus derselben Luft in die Flasche eindringt, der Druck in derselben wird daher bald kleiner als der äußere Luftdruck, das Wasser in der Spritzröhre fällt, bis schließlich Luft in Form von Blasen in die Kugel eindringt.

Wasserstoff kann oberhalb — 180° C. durch keinen noch so großen Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet werden. Pictet allerdings behauptet, ihn durch gleichzeitige Abkühlung auf — 150 und Compression auf 650 Atmosphären als stahlblaue Flüssigkeit erhalten zu haben. Nach neueren Untersuchungen von Cailletet, Wroblewski und Olczewski ist die Richtigkeit dieser Beobachtung in Frage gestellt. Cailletet erhielt ihn nach einer anderen Methode bloß als grauen Nebel, ebenso Wroblewski. Olczewski condensirte ihn gemischt mit Sauerstoff als farblose Flüssigkeit.*)

Technische Anwendung des Wasserstoffes. Reines Wasserstoffgas wurde zur Füllung der Charlièren verwendet, jener Luftballons, deren Aufstieg eben auf dem geringen specifischen Gewichte ihrer Gasfüllung beruht, während bekanntlich die Montgolfièren nicht mit einer fremden Gasart, sondern mit Luft gefüllt sind, die durch Erwärmung leichter gemacht wird.

Später wurde zu diesem Zwecke der Wasserstoff durch das Leuchtgas ersetzt, dessen specifisches Gewicht zwar kleiner als das der Luft, aber erheblich größer als das des Wasserstoffes ist. Um denselben Auftrieb zu erreichen, muß man daher dem mit Leuchtgas gefüllten Ballon ein so vielmal größeres Volum geben, als dieses Gas schwerer ist wie Wasserstoff.

Für Kriegszwecke, für die der Luftballon in den letzten Jahren mehrfach in Anwendung gekommen ist, erweisen sich daher auf Steinkohlengas berechnete Ballons wegen der geringen Transportfähigkeit und der längeren Dauer der Fülloperation weniger tauglich, als Wasserstoffballons. Man hat daher wieder auf diese zurückgegriffen.

Während der italienischen Expedition nach Massaua wurde stark comprimirter Wasserstoff, enthalten in einem System von zusammenschraubbaren,

---

*) Bezüglich der hier berührten Methoden, schwer zu verflüssigende Gase zu condensiren, siehe bei Sauerstoff.

schmiedeeisernen Röhren, an den Bedarfsort transportirt, die Röhren hier zusammengefügt und das Gas durch einen Druckregulator in den zu füllenden Ballon geleitet. Zur Erzeugung des Wasserstoffes zu diesem Zwecke wurde das Erhitzen eines Gemenges von Zinkstaub und gelöschtem Kalk (Calciumhydrooxyd) Ca $(OH)_2$ empfohlen.

$$Ca\ (OH)_2 + Zn = Ca\,O + Zn\,O + H_2.$$

Im Knallgasgebläse (siehe Sauerstoff), das ist eine Vorrichtung, welche gestattet, in eine Wasserstoffflamme Sauerstoffgas einzublasen, wird der Wasserstoff zur Erzeugung äußerst hoher Hitzegrade, wie sie in der Platinschmelzerei nothwendig sind, verwendet. In der Knallgasflamme kommt Kalk, noch besser Circoniumoxyd, in derart heftiges Glühen, daß dadurch ein intensives, vollkommen weißes Licht entsteht, das an Stärke dem des elektrischen Flammenbogens vergleichbar ist — Drumond'sches Licht.

Die Stichflamme des Knallgasgebläses wird auch zum Verlöthen von Blei ohne fremdes Loth, wie dies bei Reparaturen der Bleikammern in den Schwefelsäurefabriken nöthig ist, verwendet. Das Blei ist zwar bekanntlich an sich so leicht schmelzbar, daß man glauben sollte, es sei zum Verlöthen desselben keine besonders heiße Flamme nöthig. Die kleine Knallgasstichflamme hat bloß den Zweck, das Blei an den gewünschten Stellen so rasch ins Schmelzen zu bringen, daß die Hauptmasse desselben nicht Zeit findet, durch Wärmeleitung auf eine der Schmelzhitze nahe Temperatur zu kommen.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß der Wasserstoff eben wegen seiner großen Wärmeentwicklung beim Verbrennen künftighin zu Heizzwecken ausgedehntere Anwendung finden wird. Der Anfang dazu ist bereits gemacht, denn das in Amerika bereits vielfach, hie und da auch in Europa verwendete Wassergas ist nichts anderes, als ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd, welches durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühenden Coaks (bei Luftabschluß geglühte Steinkohle) genommen wird.

$$C + H_2\,O = CO + H_2.$$

Die Beimengung von Kohlenoxyd ist der Verwendung dieses Gases als Wärmequelle nicht hinderlich, da auch Kohlenoxyd, indem es mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd verbrennt, eine sehr hohe Temperatur erzeugt.

Das Wassergas brennt mit blauer, schwach leuchtender Flamme. Es kann daher direct nicht zur Beleuchtung verwendet werden, wohl aber, wenn es mit Dämpfen leicht flüchtiger Substanzen, die selbst mit stark leuchtender Flamme brennen, wie z. B. Benzin, Naphtalin, beladen (carburirt) worden ist, oder wenn man vermittelst der an sich wenig leuchtenden Wassergasflamme gewisse, in passende Formen gebrachte Metalloxyde, z. B. Magnesia oder ein Gemenge von Lanthan- und Circoniumoxyd, oder auch aus Platindrahtnetz gefertigte Körbchen zum hellen Glühen erhitzt — Gasglühlicht.

Die Anwendung des Wassergases birgt indes eine gewisse, nicht zu unterschätzende Gefahr. Das darin enthaltene Kohlenoxyd wirkt, einge-

athmet, intensiv giftig. Wegen des geringen specifischen Gewichtes des Wassergases ist nun aber die Möglichkeit eines Ausströmens bei einer selbst minimalen Undichtigkeit der Gasleitung eine bei weitem größere, als beim gewöhnlichen Leuchtgase. Ueberdies ist das Wassergas vollkommen geruchlos, die Ausströmung würde daher erst nach eingetretener verderblicher Wirkung bemerkt werden. Bloß um sie bei Zeiten wahrnehmen zu können, hat man daher das Wassergas an einigen Orten, wo es bereits in Verwendung steht, parfümirt, indem man ihm eine geringe Quantität der Dämpfe stark riechender, leicht flüchtiger Substanzen beimengte.

Historisches. Es ist bereits seit dem XVI. Jahrhundert durch Paracelsus bekannt, daß gewisse Metalle mit verdünnten Säuren ein brennbares Gas entwickeln. Aber erst 1766 wurde dieses als eigenartige Substanz, als Wasserstoff, wie wir heute wissen, durch Cavendish erkannt.

Sauerstoff oder Oxygenium.

Symbol O — Atomgewicht 16.

Der Sauerstoff ist in zwei von einander verschiedenen Zuständen bekannt, als gewöhnlicher oder inactiver und als Ozon oder activer Sauerstoff. Das Ozon unterscheidet sich, abgesehen von seinen physikalischen Eigenschaften, vom gewöhnlichen Sauerstoff hauptsächlich durch die Fähigkeit, sich auch mit solchen Körpern, denen gegenüber der inactive Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur sich indifferent verhält, energisch zu verbinden. Wir werden später sehen, daß außer dem Sauerstoff noch andere Elemente in chemisch und physikalisch verschiedenen Zuständen auftreten. Man spricht in solchen Fällen von allotropen Modificationen der Elemente, die Erscheinung selbst wird als Allotropie bezeichnet.

Inactiver Sauerstoff.

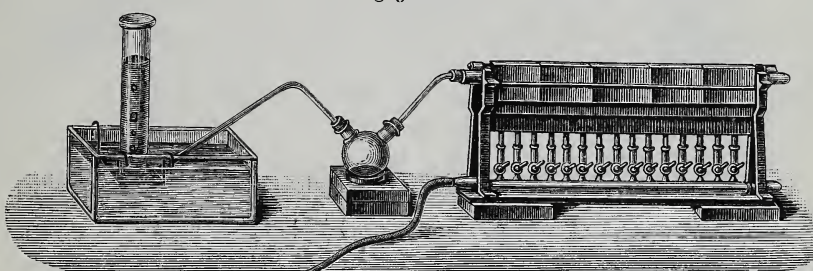
Volumgewicht = 16. Ein Liter wägt bei 0^0 und 760 Millimeter $16 \times 0{\cdot}0896$ Gramm. Moleculargewicht $= 2 \times 16$, Molecularformel $= O_2$, Wertigkeit = 2.

Vorkommen. In reinem Zustande wurde der Sauerstoff in der Natur nicht vorgefunden, gemengt mit circa seinem vierfachen Volum von Stickstoff bildet er die atmosphärische Luft. Verbunden mit einem Achtel seines Gewichtes Wasserstoff ist er im Wasser enthalten und bildet außerdem einen wesentlichen Bestandtheil sämmtlicher, in der Natur vorkommender Oxyde, Carbonate oder kohlensaurer Salze, Nitrate oder salpetersaurer Salze, Sulfate oder schwefelsaurer Salze, Phosphate oder phosphorsaurer Salze u. s. f.; ferner der meisten durch das pflanzliche und thierische Leben erzeugten Verbindungen, so daß man füglich sagen kann, der Sauerstoff bildet der Menge nach den Hauptbestandtheil der unbelebten und belebten Masse unseres Erdballes.

Eigenschaften. Sauerstoff ist ein geruch- und farbloses, schwer coërcibles Gas, ist selbst nicht brennbar, brennende oder glimmende Gegenstände verbrennen aber in demselben unter erhöhter Lichtentwicklung. Das thierische Leben wird durch Einathmung von Sauerstoff nicht bloß nicht gestört, sondern sogar bedingt. Die Luft wirkt in dieser Beziehung bloß als mit dem indifferenten Stickstoffe verdünntes Sauerstoffgas.

Darstellung. 1. Durch Zerlegung gewisser Metalloxyde bei erhöhter Temperatur. Die Edelmetalle Gold, Silber, Platin verbinden sich mit inactivem Sauerstoff nicht direct, ihre Oxyde können nur auf Umwegen dargestellt werden. Der in ihnen enthaltene Sauerstoff ist nicht sehr fest gebunden, bloßes Erhitzen genügt, um Platin-, Gold- und Silberoxyd in Metall und Sauerstoff zu zerlegen. Quecksilberoxyd HgO kann zwar durch längeres, mäßiges Erhitzen an der Luft gewonnen werden, in der Glühhitze zerfällt es aber wieder in seine Bestandtheile.

Fig. 13.



Um aus Quecksilberoxyd Sauerstoff darzustellen, wird dasselbe in einer einseitig geschlossenen Röhre aus schwer schmelzbarem Glase in einem Gasofen (Fig. 13) zum Glühen erhitzt. Das offene Ende des Rohres ist mit einem zweihalsigen Gefäße verbunden, aus welchem ein Gasentbindungsrohr das Gas unter die Brücke der pneumatischen Wanne führt; hier kann es in bekannter Weise in mit Wasser gefüllten Cylindern aufgefangen werden. Während des Erhitzens sieht man in den kälteren Theilen des Apparates den Quecksilberdampf sich in Form kleiner glänzender Kügelchen condensiren. Die Gleichung

$$2HgO = 2Hg + O_2$$

zeigt uns, daß für je 432 Gewichtstheile Quecksilberoxyd bloß 32 Gewichtstheile oder 7·4 Procent Sauerstoff erhalten werden können. Aus diesem Grunde und wegen der relativen Kostspieligkeit des Quecksilberoxydes werden größere Mengen Sauerstoff nach dieser Methode nicht erzeugt.

Außer den Oxyden der edlen Metalle ist noch eine Reihe von sauerstoffreichen Metallverbindungen bekannt, die einen Theil ihres Sauerstoffes nur lose gebunden enthalten, und diesen Theil daher beim Erhitzen frei werden

lassen; sie werden Metallhyperoxyde genannt. Von diesen seien hier das Manganhyperoxyd (Mangandioxyd, Braunstein) MnO_2 und Bleihyperoxyd PbO_2 angeführt. Die beiden nachstehenden Gleichungen veranschaulichen, daß durch Erhitzen der einen Verbindung ein sauerstoffärmeres Oxyd des Mangans, das Manganoxyduloxyd Mn_3O_4, durch Erhitzen des anderen Hyperoxyds aber Bleioxyd oder Bleiglätte gebildet wird und in beiden Fällen freier Sauerstoff auftritt.

$$3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$
$$2\,PbO_2 = 2\,PbO + O_2.$$

261 Theile Braunstein liefern demnach 32 Theile Sauerstoff oder circa 12·3 Procent, und 478 Theile Bleihyperoxyd 32 Theile Sauerstoff oder 6·8 Procent seines Gewichtes.

Auf derselben Art der Zersetzung einer sauerstoffreichen Metallverbindung beruht offenbar die Darstellung von Sauerstoff durch Erhitzen von rothem chromsauren Kalium $K_2Cr_2O_7$ mit concentrirter Schwefelsäure H_2SO_4. Durch diese wird aus dem chromsauren Salze Chromtrioxyd CrO_3 neben Kaliumsulfat K_2SO_4 und Wasser gebildet; das Chromtrioxyd zerfällt in der Hitze in Sauerstoff und Chromsesquioxyd Cr_2O_3, das von der überflüssigen Schwefelsäure in grünes Chromsulfat $Cr_2(SO_4)_3$ umgewandelt wird. Die Reaction zerfällt demnach in folgende Processe:

a. $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,CrO_3 + H_2O$
b. $2\,CrO_3 = Cr_2O_3 + 3\,O$
c. $Cr_2O_3 + 3\,H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O$;

oder in eine Gleichung zusammengefaßt:

$$K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + (Cr_2SO_4)_3 + 4\,H_2O + 3\,O.$$

Aus 294 Theilen chromsaurem Kalium erhält man demnach 48 Theile oder etwas mehr als 16 Procent Sauerstoff.

2. Die meist angewendete Methode der Darstellung des Sauerstoffes beruht auf der Zersetzung des chlorsauren Kaliums $KClO_3$ durch die Hitze, wobei es unter Verlust seines gesammten Sauerstoffes in Chlorkalium KCl übergeht:

$$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3\,O_2.$$

Diese Gleichung ist indes nur richtig, soweit sie das Ende der Einwirkung erhöhter Temperatur auf das chlorsaure Salz ausdrückt, in Wirklichkeit vollzieht sich der Proceß in zwei Stufen. Es soll nun gezeigt werden, in welcher Weise die genauere Beobachtung der Erscheinung zu einer solchen Annahme zwingt. Erhitzt man chlorsaures Kalium in einer Glasretorte, so schmilzt es zu einer klaren, leicht beweglichen Flüssigkeit, die indes bei weiterem Erhitzen wieder trübe und teigig wird, gerade so, als ob sich in der geschmolzenen Masse eine weniger schmelzbare Verbindung ausgeschieden hätte. Schließlich schäumt die Masse auf und entwickelt, oft unter Erglühen, Sauerstoff. Unterbricht man den Versuch, wenn das geschmolzene chlorsaure Kalium

teigige Conſiſtenz angenommen, aber noch keinen Sauerſtoff entwickelt hat, läßt erkalten und verreibt die aus der Retorte entfernte Maſſe mit mäßigen Mengen Waſſer, ſo löſt ſich ein Theil derſelben leicht auf, während ſich der andere als ſchwer löslich erweiſt. Die Löſung von dem Ungelöſten durch Filtration (Durchlaufenlaſſen durch poröſes Papier) getrennt und abgedampft, liefert die leicht lösliche Subſtanz als Rückſtand, während die ſchwer lösliche auf dem Filter verbleibt. Durch chemiſche Analyſe kann man nun den Nach=

Fig. 14.

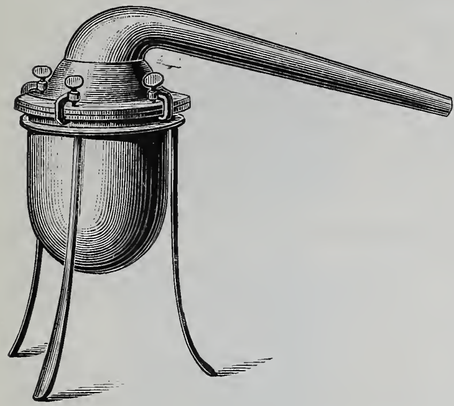


Fig. 15.

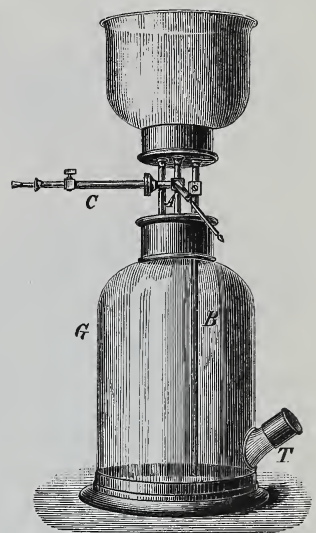
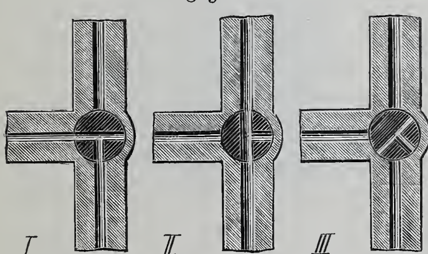


Fig. 16.



weis führen, daß der einen Ver=bindung die Zuſammenſetzung KCl, der anderen $KClO_4$ zukommt, d. h. daß die erſte Chlorkalium und die zweite überchlorſaures Kalium iſt.

Der bis zu dieſem Punkte vollzogene Proceß läßt ſich daher folgender=maßen formuliren:

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl.$$

Es läßt ſich auch feſtſtellen, daß das Gewichtsverhältniß des gebildeten chlorſauren Kaliums und Chlorkaliums dem durch obige Gleichung geforderten, nämlich $3 \times 138{\cdot}5 : 74{\cdot}5$ entſpricht.

Bei weiterem Erhitzen zerfällt das überchlorſauere Kalium in Sauer=ſtoff und Chlorkalium.

$$KClO_4 = KCl + 2O_2,$$

ſo daß ſchließlich das ganze chlorſauere Kalium in Kaliumchlorid KCl und

Sauerstoff zerfallen ist. 122·5 $KClO_3$ liefern 48 Gewichtstheile oder etwas mehr als 39 Procent seines Gewichtes an Sauerstoff.

Die beschriebene Darstellung des Sauerstoffes aus chlorsaurem Kalium leidet bloß an dem einen Uebelstande, daß sie oft sehr stürmisch verläuft und dann nicht leicht mehr geregelt werden kann. Ein Zusatz von etwas ausgeglühtem, fein pulverisirtem Braunstein oder Eisenoxyd bewirkt, daß die Sauerstoffbildung bei weit niedrigerer Temperatur, unter der Schmelzhitze des chlorsauren Salzes, und überdies viel regelmäßiger verläuft. Die Rolle, welche diese Zusätze hierbei spielen, ist nicht genau bekannt.

Soll Sauerstoff in größerer Menge auf diese Weise hergestellt werden, so bedient man sich mit Vortheil der nebenstehend abgebildeten gußeisernen Retorte (Fig. 14), deren Deckel (Helm) sammt dem daran befindlichen Retortenhalse nach der Füllung des Gefäßes mit dem Gemisch von chlorsaurem Kalium und Braunstein vermittelst Schrauben und Flansche luftdicht befestigt wird.

Zur Aufbewahrung größerer Sauerstoffmengen sowie auch anderer indifferenter Gasarten dienen entweder mit einem Metallhahn versehene Kautschuksäcke oder aus Metall, mitunter auch aus Glas gefertigte Gasbehälter, welche fälschlich meist Gasometer genannt werden.

Die gebräuchlichste Construction, der Pepis'sche Gasbehälter, ist aus Figur 15 ersichtlich. Er besteht aus einem geschlossenen Gefäße, über welchem sich ein offenes Reservoir für Wasser befindet. Das letztere communicirt mit jenem durch die Röhre A, welche oben in den für das Gas bestimmten Raum G mündet; die Röhre B hingegen ist bis auf den Boden von G geführt. Fließt aus dem oberen Reservoir in den mit Gas gefüllten Behälter Wasser, so wird das Gas unter dem Drucke desselben durch den Dreiweghahn D bei der Stellung 1 in das Seitenrohr C und von da an den Ort geleitet, wo das Gas verwendet werden soll. Bei der Stellung 2 des Dreiweghahnes würde das Gas in Blasen durch das Wasser des oberen Reservoirs entweichen. Bei der Stellung 3 wäre der Gasraum gegen außen abgesperrt. T ist ein Ansatz, gewöhnlich mit einer Schraube geschlossen, der bloß geöffnet wird, wenn der Apparat mit Gas gefüllt werden soll. Die Füllung wird in folgender Weise vorgenommen: Man füllt das obere Reservoir mit Wasser, gibt dem Hahn der Röhre B eine solche Stellung, daß beide Gefäße mit einander communiciren und bringt den Dreiweghahn in die Lage 1. Die in G enthaltene Luft entweicht und an ihre Stelle tritt das Wasser, welches G vollständig erfüllen soll. Nun wird der Wasserzufluß abgesperrt, D wird in die Stellung 3 gebracht, die Verschlußschraube bei T geöffnet und ein Kautschukschlauch eingeführt, der das Gas aus dem entwickelnden Apparate zuführt. Da T nach aufwärts gerichtet ist, ist nicht zu befürchten, daß durch Oeffnen der Schraube Luft eindringt. Das einströmende Gas verdrängt, in Blasen aufsteigend, das Wasser aus G, bis es diesen

Raum ganz erfüllt. Wird nun die Gaszuführungsröhre weggenommen, der Verschluß bei T wieder hergestellt und das obere Reservoir mit Wasser gefüllt, so ist der Apparat zum Gebrauche bereit.

Figur 17 zeigt einen aus Kupfer gefertigten Gasbehälter von fast derselben Construction. f ist ein Wasserstandsrohr, die Hähne b und e versehen zusammen die Function des früher beschriebenen Dreiweghahnes.

Figur 18 stellt einen Gasbehälter in Glockenform dar. A ist ein unten offener Cylinder, in dem etwas weiteren Gefäße B stehend; das mit Hahn versehene Rohr C reicht, dreimal rechtwinkelig gebogen, bis an die obere Be-

Fig. 17.

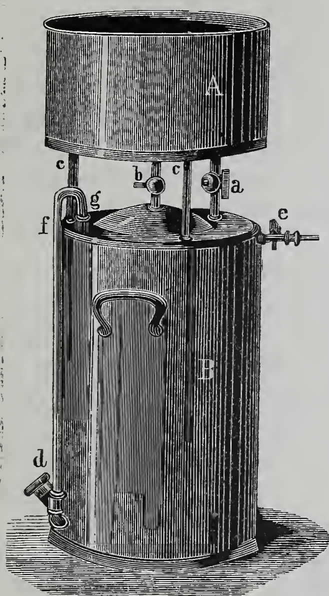
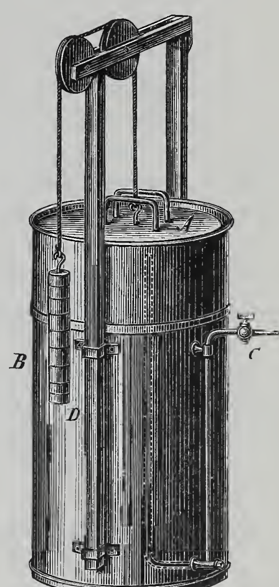


Fig. 18.



grenzung des inneren Cylinders. Der Apparat wird bei offenem Hahne mit Wasser gefüllt und durch denselben Hahn das Gas zugeleitet. In dem Maße, als das innere Gefäß sich mit Gas füllt, wird es durch den entstehenden Auftrieb gehoben, während das darin enthalten gewesene Wasser in den äußeren Cylinder gedrängt wird. Die Gewichte D reguliren den Gasdruck. Vermehrt, machen sie ihn kleiner und umgekehrt.

3. Zur Darstellung von Sauerstoff in noch größerem Maßstabe erweist sich das chlorsaure Kalium zu theuer. Alle technischen Darstellungsweisen dieses Gases beruhen darauf, daß entweder auf mechanischem oder auf chemischem Wege der Luftsauerstoff von dem ihn begleitenden Stickstoffe getrennt wird. Die Möglichkeit, diese Trennung mit mechanischen Mitteln durchzuführen, ist neben anderem als Beweis dafür anzusehen, daß

die Luft nicht eine Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff, sondern bloß ein Gemenge beider Körper ist.

Die Trennung wird bewirkt, indem man Luft durch eine Anzahl dünner Kautschukblätter diffundiren läßt, durch die der Sauerstoff leichter hindurchgeht, als der Stickstoff. Die durch das erste Blatt hindurchgegangene Luft ist demnach sauerstoffreicher als die atmosphärische, die zweimal durch Kautschuk diffundirte enthält mehr davon, als die bloß einmal hindurchgegangene u. s. f., so daß man schließlich, wenn die Diffusion genügend oft wiederholt ist, ein Gas gewinnt, das nur wenige Procente Stickstoff enthält und für technische Zwecke als genügend reiner Sauerstoff angesehen werden kann.

Die mechanische Isolirung des Luftsauerstoffes gelingt auch durch die Anwendung der Löslichkeit desselben in Wasser, welche die des Stickstoffes beträchtlich übertrifft. Ein Volum Wasser löst bei Null Grad Celsius 0·046 Volumen Sauerstoff und 0·02 Volumen Stickstoff, und von beiden Gasen so vielmal mehr, als der Druck derselben zunimmt. Der ganze atmosphärische Druck wird zu $^1/_5$ beiläufig von Sauerstoff und zu $^4/_5$ vom Stickstoff ausgeübt. Würde man nun Luft unter einem Drucke von 10 Atmosphären auf ein Hektoliter Wasser einwirken lassen, so würde dieses $^1/_5 \times 100 \times 0{\cdot}046 \times 10 = 9{\cdot}2$ Liter Sauerstoff und $^4/_5 \times 100 \times 0{\cdot}02 \times 10 = 16$ Liter Stickstoff absorbiren. Bringt man das mit Sauerstoff und Stickstoff so beladene Wasser in einen luftleeren Raum, so würde in diesem fast das gesammte absorbirte Gas entweichen und so gesammelt werden können. Nun enthält es aber auf 16 Liter Stickstoff 9·2 Liter Sauerstoff, oder von letzterem circa 36·5 Volumprocente, während in der atmosphärischen Luft bloß 21 Volumprocente dieses Gases enthalten sind; es ist demnach durch eine einmalige Absorption der Sauerstoffgehalt um mehr als 15 Volumprocente gestiegen. Würden wir das Product der ersten Absorption abermals unter einem Druck von 10 Atmosphären auf 100 Liter Wasser wirken lassen, und zwar so, daß ein Theil des Gases unabsorbirt bliebe und entfernt würde, so bestünde dieser vorwiegend aus Stickstoff. Das Wasser aber nehme $\frac{36{\cdot}4}{100} \times 100 \times 0{\cdot}046 \times 10 = 16{\cdot}73$ Liter Sauerstoff und $\frac{63{\cdot}6}{100} \times 100 \times$ $\times\, 0{\cdot}02 \times 10 = 12{\cdot}62$ Liter Stickstoff auf. Durch Aufhebung des Druckes würde nun das Product der zweiten Absorption frei mit mehr als 56 Volumprocenten Sauerstoff. Es ist nun klar, daß auf diese Weise durch wiederholte Absorption der Stickstoff fast ganz weggeschafft und reiner Sauerstoff genommen werden kann.

Die Isolirung des Luftsauerstoffes kann indes auch auf chemischem Wege durchgeführt werden. Hierzu können neben anderen hauptsächlich zwei Methoden dienen. Nach der ersteren, der von Tessié du Motay, wird Aetznatron im Luftstrome mit Braunstein erhitzt, wobei mangansaures Natrium $Na_2\,Mn\,O_4$ entsteht, über welches nach Abstellung des Luftstromes bei andauerndem Erhitzen Wasserdampf geleitet wird; dadurch zerfällt es

wieder in Mangandioxyd, Aetznatron und Sauerstoff, welch letzterer gesammelt wird. Das Gemenge von $NaOH$ und MnO_2 ist nun nach Abstellung des Dampfstromes wieder fähig, aus darübergeleiteter Luft Sauerstoff aufzunehmen wie zuvor, und so kann, wenigstens theoretisch mit einer und derselben Menge Braunstein der Sauerstoff aus einer unbegrenzten Luftmenge isolirt werden.

Nachstehende Gleichungen veranschaulichen beide abwechselnd erfolgende Processe:

a) $MnO_2 + 2\,NaOH + O = Na_2MnO_4 + H_2O$
b) $Na_2MnO_4 + H_2O = MnO_2 + 2\,NaOH + O.$

Der glatte Verlauf dieser Reactionen ist indes an die Einhaltung bestimmter Temperaturen gebunden, eine Bedingung, die im Großbetriebe schwer realisirbar, bis zu einem gewissen Grade der erfolgreichen technischen Verwertung dieser Methode hinderlich gewesen ist.

Das zweite von Boussingault angegebene technische Verfahren der Sauerstoffdarstellung beruht auf der Fähigkeit des Bariumoxyds BaO, beim Erhitzen auf schwache Rothglut aus darüberströmender Luft den Sauerstoff unter Bildung von Bariumsuperoxyd aufzunehmen, welches bei stärkerem Erhitzen unter Rückbildung von Bariumoxyd wieder Sauerstoff in Freiheit treten läßt:

$$BaO + O = BaO_2$$
$$BaO_2 = BaO + O.$$

Indes verliert das Bariumoxyd nach oft wiederholtem Gebrauche seine Wirksamkeit.

Schließlich könnte noch erwähnt werden, daß Kupferchlorür Cu_2Cl_2 bei niedriger Temperatur sich durch Sauerstoffaufnahme in Kupferoxychlorid Cu_2OCl_2 umwandelt, welches bei höherer Temperatur den Sauerstoff entläßt, indem Kupferchlorür, das zu neuer Sauerstoffaufnahme bereit ist, regenerirt wird.

Die Darstellung des Sauerstoffes durch Elektrolyse ist bereits früher erwähnt worden.

Demonstration der Eigenschaften des Sauerstoffes. In ähnlicher Weise, wie früher gezeigt worden ist, daß Wasserstoff leichter wie Luft, läßt sich nachweisen, daß Sauerstoff schwerer wie diese ist; nur bedarf es wegen des geringen Unterschiedes der Gewichte gleicher Raumtheile der beiden Gase einer etwas empfindlicheren Wage und Anwendung eines größeren Sauerstoffvolumens, um deutlichen Ausschlag zu erhalten. In bereits bekannter Weise wird ein in luftgefülltem Zustande sammt Deckplatte auf der Wage equilibrirtes, dünnwandiges Glasgefäß aufrechtstehend durch Verdrängung mit trockenem Sauerstoff gefüllt und wieder in derselben Stellung auf die Wagschale gebracht. Es erweist sich nun schwerer als vorher, da es mit Luft gefüllt war.

Ueberdies beweist ja schon die Thatsache, daß man ein mit der Mündung nach aufwärts gekehrtes Gefäß durch Verdrängung mit diesem Gase füllen kann, sein größeres specifisches Gewicht gegenüber dem der Luft.

Endlich kann man vermittelst der weiter unten beschriebenen Verbrennungsphänomene zeigen, daß ein Luft enthaltendes Gefäß, wenn man ein anderes mit Sauerstoff gefülltes vorsichtig darüberneigt und endlich umkehrt in derselben Weise, wie wenn man irgend eine Flüssigkeit umgießen wollte, nun mit Sauerstoff erfüllt erscheint.

Sauerstoff ist zwar selbst nicht brennbar, befördert aber die Verbrennung anderer Körper derart, daß diese unter weit größerer Lichtentwicklung erfolgt, als in atmosphärischer Luft. Man füllt einen geräumigen Behälter in der pneumatischen Wanne oder durch Verdrängung (auch durch Umgießen) mit Sauerstoff, und hält einen bloß glimmenden Holzspan hinein; derselbe fängt sofort wieder Flamme und brennt, so lange der Sauerstoff ausreicht, mit verstärktem Glanze weiter. Von einer ähnlichen Erscheinung, wie sie bei der Entzündung des Wasserstoffes beschrieben worden ist, ist hier nichts zu bemerken.

Wird vermittelst eines passend gestalteten Eisenlöffels (Fig. 19) brennender Schwefel oder glimmende Kohle in eine Sauerstoffatmosphäre gebracht, so verbrennen diese Körper unter intensiver Lichterscheinung, indem gleichzeitig die entsprechenden Oxyde, SO_2 Schwefeldioxyd oder Schwefeligsäureanhydrid, CO_2 Kohlendioxyd oder Kohlensäureanhydrid *), entstehen.

Will man, was ein besonders prächtiges Schauspiel darbietet, Phosphor im Sauerstoff verbrennen, dann muß man sich, um der Gefahr einer Verletzung nicht ausgesetzt zu sein, einiger Vorsichtsmaßregeln bedienen. Ein etwa erbsengroßes Stück gelben Phosphors wird unter Wasser von einer Phosphorstange abgeschnitten, rasch zwischen Filtrirpapier abgetrocknet, vermittelst des Löffels in eine mit Sauerstoff gefüllte, trockene Flasche gebracht und hier durch Berührung mit einem langen, an seinem Ende erwärmten Glasstabe entzündet. Das glänzende Licht während der Phosphorverbrennung wird bald durch das Auftreten dichter, weißer Nebel verdüstert. Nach Beendigung des Versuches findet man an den Wänden und auf dem Boden des Kolbens eine weiße pulverige Substanz, die sich unter Zischen im Wasser löst, demselben sauren Geschmack und die Fähigkeit verleihend, gebläuten Lackmusfarbstoff wieder roth zu färben (saure Reaction). Diese Substanz ist das sauerstoffreichste Oxyd des Phosphors, P_2O_5 Phosphorpentoxyd oder Phosphorsäureanhydrid.

Selbst solche Körper, die, an der Luft erhitzt, unter gewöhnlichen Umständen nicht mit sichtbarem Lichte verbrennen, verbinden sich — auf genügend hohe Temperatur gebracht — mit reinem Sauerstoff unter Feuererscheinung, d. h. brennen darin. So beispielsweise metallisches Eisen. Um dies zu zeigen, wird (Fig. 20) eine, am unteren Ende mit einem kleinen Stück glimmenden Zunders versehene Eisendrahtspirale in eine Sauerstoffatmosphäre gebracht.

---

*) Gewöhnlich fälschlich Kohlensäure genannt.

Nachdem der Zunder verbrannt ist, entzündet sich das Eisen und verbrennt unter lebhaftem Funkensprühen zu Eisenoxydoxydul Fe_3O_4, das man dann in Form kleiner, grauer Kügelchen, zum Theile im Glase eingeschmolzen, im Gefäße vorfindet. Dieses ist recht geräumig zu nehmen und sein Boden mit etwas Wasser oder einer Schichte trockenem Sandes zu bedecken; andernfalls würde das Glas durch die directe Berührung mit dem umhersprühenden Oxydoxydul springen.

Die Verflüssigung des Sauerstoffes wurde auf dreierlei Weise bewerkstelligt.

Cailletet preßte vermittelst einer kräftigen hydraulischen Presse Quecksilber in eine starkwandige, mit reinem Sauerstoff gefüllte Capillarröhre m (Fig. 21), so daß dieser auf einen kleinen Bruchtheil seines ursprünglichen Volumens zusammengedrückt wurde. Diese Röhre ist in Figur 22 größer

Fig. 19.

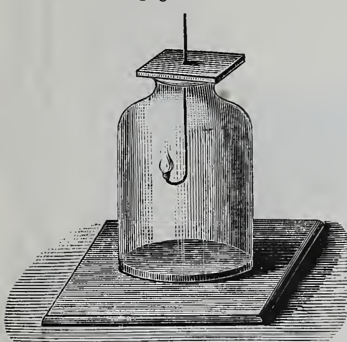
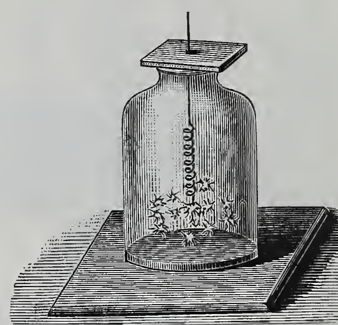


Fig. 20.

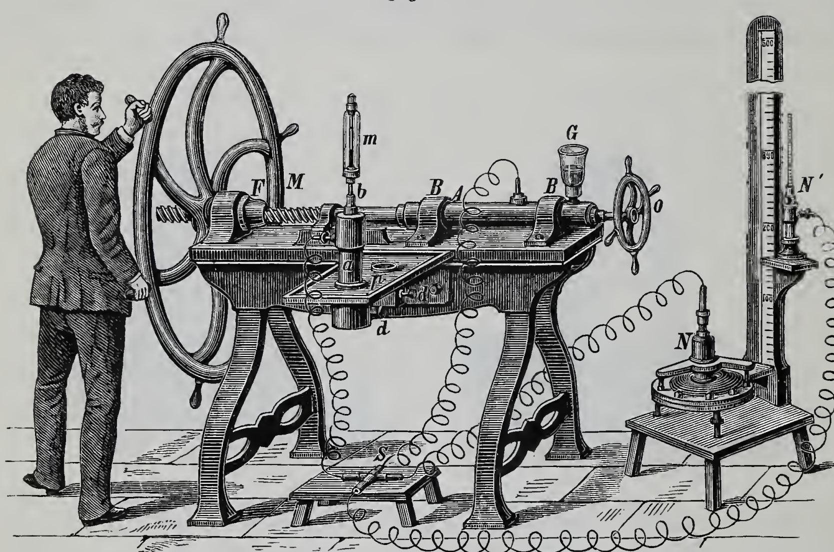


dargestellt. Es wäre ihm nicht gelungen, durch noch so starke Compression das Gas in flüssigen Zustand zu bringen, wenn er es nicht stark abgekühlt hätte. Es ist ja aus der Physik bekannt, daß man die Gase durch Druck nur unterhalb einer bestimmten Temperatur, die man die kritische nennt, und die für jede Gasart eine andere ist, condensiren kann. Die Abkühlung hat nun Cailletet bewirkt, indem er durch rasche Drehung eines weitgebohrten Hahnes dem Quecksilber aus der mit Sauerstoff gefüllten Röhre plötzlich einen Ausweg verschaffte. Der stark comprimirt gewesene Sauerstoff dehnte sich in dem freigewordenen Raume nun momentan aus und kühlte sich dadurch bis weit unter seine kritische Temperatur, d. i. —118° C., ab. Die nächste Folge war seine Verflüssigung; in der Röhre wurden Tropfen flüssigen Sauerstoffes sichtbar.

Um die beschriebene Art der Abkühlung des Gases zu verstehen, braucht man sich nur daran zu erinnern, daß es bei der Compression sich bedeutend erwärmt hat, daß die so producirte Wärmemenge durch Wärmeleitung auf das Quecksilber, die Bestandtheile des Apparates und

dessen Umgebung übertragen wurde, so daß das Gas vor dem Oeffnen des Hahnes keine merklich höhere Temperatur besaß. Dieselbe Wärmemenge nun, die beim Comprimiren erzeugt wurde, hat der sich ausdehnende Sauerstoff eben für die Ausdehnung verbraucht. Da die Ausdehnung so äußerst rapid erfolgte, konnte dieses verbrauchte Wärmequantum aus der Umgebung nicht rasch genug ersetzt werden, und das Gas nahm infolge dessen eine sehr niedrige Temperatur für genügend lange Zeit an, um die Verflüssigung sichtbar werden zu lassen. Sehr lange hält der flüssige Zustand natürlich nicht an, da die Umgebung den Sauerstoff bald wieder bis über seinen kritischen Punkt erwärmt.*)

Fig. 21.



B Cylinder der hydraulischen Presse, F Schraube, deren Drehung den Stempel der Presse bewegt, G mit Wasser gefülltes Gefäß zur Speisung der Presse, O Rad des Schraubenventils, welches G von B abschließt, wenn der Stempel in den Cylinder gedrückt wird, m a b Condensationsrohr, in Figur 22 separat gezeichnet, N N′ Druckmesser; die Spiralen sind dünne Kupferröhren.

Desselben Apparates hat sich Cailletet zur Condensation des Wasserstoffes, des Stickstoffes und anderer bis dahin für incoërcibel, d. h. nicht verflüssigbar gehaltener Gase bedient.

Fast gleichzeitig mit Cailletet, aber in viel größerem Maßstabe, hat Pictet die Verflüssigung des Sauerstoffes gleichfalls durch Anwendung großen Druckes und sehr niederer Temperatur durchgeführt. Der von ihm

*) Um die Umstände, von denen die Verflüssigung der Gase abhängt, sowie die Wärmeeffecte bei der Compression und Expansion von Gasen, sowie bei der Vergasung von Flüssigkeiten richtig begreifen zu können, ist das Studium der betreffenden Capitel der Physik: »Mechanische Wärmelehre und kinetische Theorie der Gase« unerläßlich.

benützte Apparat (Fig. 23—26) war allerdings von einer bei weitem complicirteren Einrichtung. Vorerst wurde vermittelst einer mit Dampf betriebenen Pumpe Schwefeldioxyd (Schwefligsäuregas), das bloß mit gewöhnlichem Wasser gekühlt war, zur Flüssigkeit verdichtet. Diese Verflüssigung erfolgt bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter $2^3/_4$ Atmosphären Druck. Das flüssige Schwefeldioxyd umgab einen Metallrecipienten, in welchem Kohlendioxyd auf 5 Atmosphären comprimirt wurde. Indem nun das aus dem flüssigen Schwefeldioxyd abdunstende Gas vermittelst einer Saugpumpe

Fig. 22.

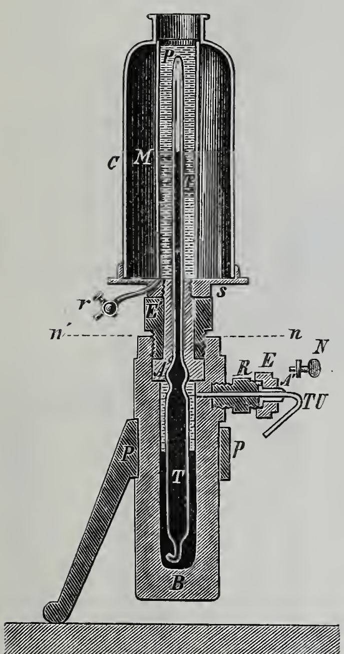
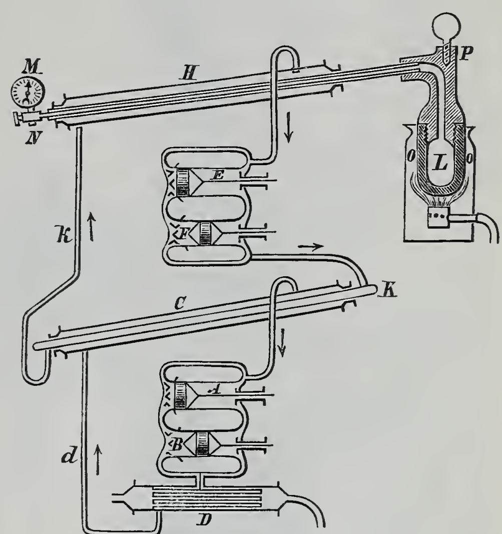


Fig. 23.



A und B zwei Saug- und Druckpumpen nach Compound-Manier verbunden, C Behälter für flüssiges Schwefeldioxyd, D Condensator für das Schwefeldioxyd, d Rücklauf des condensirten Schwefeldioxyd nach C, E und F Saug- und Druckpumpen für Kohlendioxyd, K Condensationsgefäß für Kohlendioxyd, k führt das flüssige Kohlendioxyd nach H, wo es, die Sauerstoffröhre umgebend, rasch verdunstet; N Ventil der Sauerstoffröhre; M Druckmesser; L schmiedeeiserne, sehr starke Retorte zur Erzeugung von Sauerstoff; O Gasofen dazu.

rasch beseitigt wurde, erfuhr die Verdunstung des condensirten Schwefeldioxyds und die damit verbundene Abkühlung eine solche Steigerung, daß die Temperatur desselben auf — 65° sank. Das comprimirte Kohlendioxyd befand sich infolge der Wärmeleitung auf derselben Temperatur, und konnte so, stark abgekühlt und gleichzeitig comprimirt, leicht verflüssigt werden. Das Kohlendioxyd diente, in ähnlicher Weise rasch verdunstend,*) als Kühlmittel

*) Das durch die Saugpumpen geförderte Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd wurde jedes in seinen zugehörigen Compressionsraum zurückgeleitet und hier von neuem verdichtet, so daß diese beiden Gase einen vollständigen Kreislauf durchmachten.

für den mit stark comprimirtem Sauerstoff gefüllten Recipienten, in welchem nun bei einem Drucke von 471 (?) Atmosphären und bei einer Temperatur von

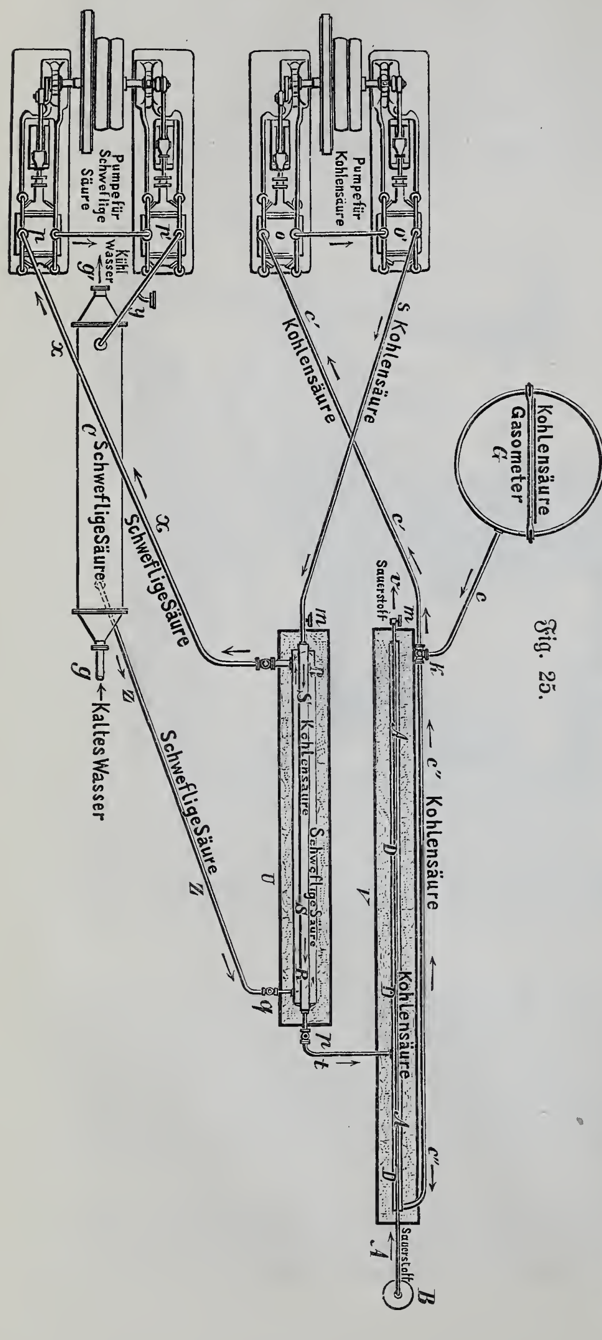


Fig. 25.

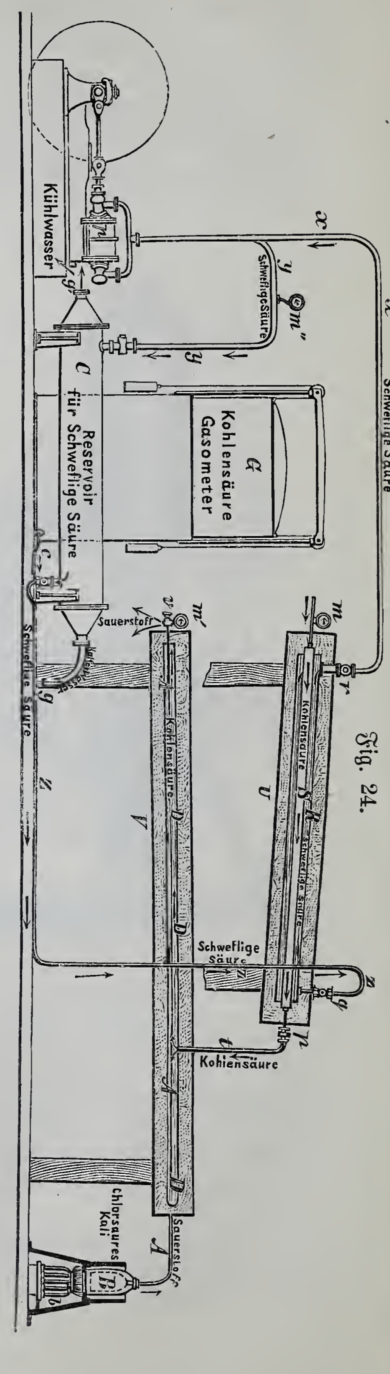


Fig. 24.

— 140° C. das Oxygen in flüssigen Zustand überging. Der Behälter des letzteren hatte die Form einer schwach geneigten, am tieferen Ende mit einem

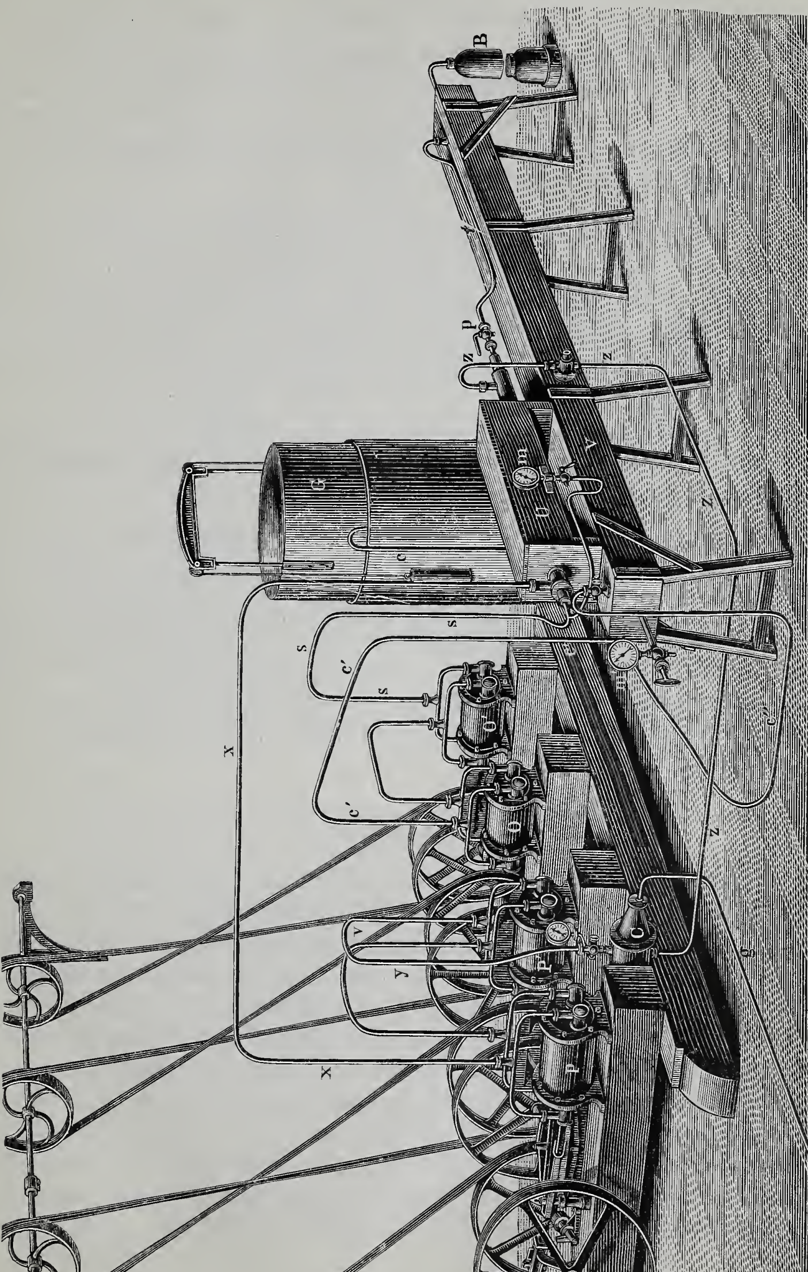


Fig. 26.

Ventil verschließbaren Röhre. Nach erfolgter Condensation wurde beim Oeffnen des Verschlusses ein mit entsprechender Gewalt hervorströmender Strahl flüssigen Sauerstoffes gesehen. Es scheint sogar, daß, offenbar infolge der Verdunstungskälte des condensirten Gases, ein Theil der Flüssigkeit in festen Zustand überging; wenigstens erzeugte der gegen das Steinpflaster des Versuchsraumes gerichtete Sauerstoffstrahl dasselbe Geräusch, wie wenn feste Partikelchen mit großer Heftigkeit dagegen geschleudert würden, überdies trat der Strahl intermittirend aus, was auf zeitweilige Verstopfung des Ventils mit festem Sauerstoff zurückgeführt wurde.

Condensation des Sauerstoffes durch bloße Abkühlung. In sehr eleganter Weise ist es endlich Wroblewski in Krakau, später auch Olczewski, sowie Dewar gelungen, selbst größere Mengen Sauerstoff unter verhältnißmäßig geringem Drucke als Flüssigkeit zu erhalten, indem er ihn in Glasröhren vermittelst verflüssigten Aethylengases, welches im luftleeren Raume im Sieden erhalten wurde, auf — 150° abkühlte.

Der flüssige Sauerstoff wird als ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum beschrieben, welches fast so schwer ist wie Wasser und durch Verdunstung im luftleeren Raume eine Abkühlung bis auf — 211° C. bewirkt.

Historisches. Der Sauerstoff wurde am 1. August 1787 von Priestley zum erstenmal durch Erhitzen von Quecksilberoxyd dargestellt, nachdem von Priestley, Rutherford und Scheele bereits früher nachgewiesen war, daß die Luft ein das Brennen unterhaltendes neben einem dazu nicht tauglichen Gase enthält. An die Entdeckung des Sauerstoffes knüpfte Lavoisier die noch heute geltende, richtige Theorie der Verbrennung. Er benannte ihn Oxygen, weil die bei der Verbrennung vieler Körper entstehenden Oxyde saurer Natur sind.

Ozon.

Schon seit etwa 100 Jahren ist es bekannt, daß beim Durchschlagen elektrischer Funken durch Luft eine eigenthümlich riechende Substanz entsteht, die von Schönbein 1839 als eine allotrope Modification des Sauerstoffes erkannt wurde. Aus dem Griechischen ozein, riechen, wurde für dieselbe der Name Ozon construirt, eben wegen ihres auffallenden Geruches. Wir wissen heute, daß diese Ansicht von Schönbein richtig ist. Es ist ermittelt worden, daß das Ozon $1\frac{1}{2}$ Mal dichter ist als der Sauerstoff, und da nun diesem das Volumgewicht 16 das Moleculargewicht 32 zukommt, ist die auf Wasserstoff bezogene Dichte des Ozons 24, und das relative Gewicht eines Ozonmolecüls beträgt 48, d. i. 3×16; mit anderen Worten: 1 Molecül Ozon enthält 3 Atome Sauerstoff im Gegensatze zum Molecüle des gewöhnlichen Sauerstoffes, welches deren bloß 2 enthält. Dies kann auch durch die Formeln:

```
           O
          / \
O=O und  O — O
```

für inactiven Sauerstoff und Ozon veranschaulicht werden.

Wir werden bald sehen, in welcher Weise diese hypothetische Annahme bezüglich der Constitution des Ozons mit seinen Eigenschaften in Uebereinstimmung steht.

Vorkommen. Die atmosphärische Luft enthält zu verschiedenen Zeiten wechselnde Mengen von Ozon, die aber immer höchst gering sind. Wegen der Schwierigkeit, so außerordentlich geringe Ozonmengen genau zu bestimmen, gehen die Angaben darüber ziemlich weit auseinander. Nach verschiedenen Forschern enthalten 1 Million Kilogramm Luft von 46·4 Gramm bis 100 Kilogramm Ozon, oder 1 Million Liter Luft von 28 Kubikcentimeter bis $60\frac{1}{3}$ Liter activen Sauerstoff. Gewöhnlich begnügt man sich auf den meteorologischen Stationen, bloß den relativen Ozongehalt der Luft zu ermitteln, d. h. die Verhältnißzahlen zwischen den an verschiedenen Tagen in der Luft vorkommender Ozonmengen. Zu einer derartigen Ozonbestimmung verwendet man Papier, welches mit jodkaliumhältigem Stärkekleister getränkt ist. Man weiß, daß Ozon aus Jodkalium, unter gleichzeitiger Bildung von gewöhnlichem Sauerstoff Jodfrei macht, welches vorhandene Stärke blau färbt; je intensiver die Bläuung, um so größer die Menge des freigewordenen Jods, und in demselben Maße um so größer die Menge des Ozon, die das Jod in Freiheit gesetzt hat. Man nimmt an, daß die Einwirkung von Jodkalium und Ozon entsprechend der Gleichung

$$\underset{\text{Jodkalium}}{4\,KJ} + 6\,O_3 = \underset{\text{Kaliumdioxyd}}{K_2O_2} + \underset{\text{jodsaures Kalium}}{2\,KJO_3} + J_2 + 5\,O_2$$

vor sich geht.

Die Meteorologen messen nun die atmosphärischen Ozonmengen nach einer conventionellen Scala, bestehend aus neun Abstufungen von Blau, in der Art, daß die innerhalb 24 Stunden auf Jodkaliumstärkepapier, welches unter einem hohlen Teller freischwebend aufgehängt wird, eingetretene Bläuung, falls sie dem dunkelsten Blau der Scala entspricht, die relative Ozonmenge 10 anzeigt, während gar nicht eingetretene Färbung den Ozongehalt 0 bedeutet. Zwischen 0 und 10 liegen in regelmäßigen Abstufungen die den acht übrigen Ozongraden entsprechenden Nuancen von Blau.

Das Vorkommen von Ozon in der Luft wird uns leicht begreiflich erscheinen, wenn wir erfahren, daß Ozon immer dann entsteht, wenn elektrische Entladungen durch Luft (oder auch andere sauerstoffhältige Gasgemenge) hindurch erfolgen, wenn Wasser oder Salzlösungen an der Luft verdunsten, wenn sauerstoffgierige Körper sich bei gewöhnlicher Temperatur oxydiren, denn alle diese Vorgänge finden in der irdischen Atmosphäre fortwährend statt.

Es wurde auch angenommen, daß der Vegetationsproceß der Pflanzen, der in letzter Linie in einer Aufnahme von Kohlendioxyd aus dem Luftraume und in einer Abgabe von Sauerstoff in denselben besteht, eine Ozonquelle bildet. Indes hat sich herausgestellt, daß der durch das Leben eines pflanzlichen Organismus producirte Sauerstoff gänzlich ozonfrei ist. Wenn nichtsdestoweniger von Ebermayer constatirt wurde, daß auf sechs baierischen Forststationen während dreier Jahre ein durchschnittlicher relativer Ozongehalt von 8·02 Graden vorhanden war, während mit demselben Papier vorgenommene Bestimmungen in Greiz 1·8, in Zwickau 2·95, in Leipzig 4·5, also weit geringere Zahlen als Jahresmittel ergaben und man demnach den erhöhten Ozongehalt der Waldluft zugeben muß, so muß der Grund dieser Erscheinung wo anders als in der Vegetation an sich gesucht werden.

Wahrscheinlich wird die Waldluft durch das den Nadelbäumen entquellende Harz und Terpentinöl stärker ozonisirt, oder auch dadurch, daß von den Blättern aus erhebliche Mengen von Wasser in die Atmosphäre abdunsten; letzteres ist nach dem bereits Gesagten ohneweiteres verständlich. Um aber die Wirkung der Ausschwitzung der Nadelbäume begreifen zu können, muß hinzugefügt werden, daß eine große Anzahl von Pflanzenstoffen, so die meisten ätherischen Oele und in hervorragendem Maße Terpentinöl, im Sonnenlichte der Luft ausgesetzt, erwiesenermaßen die Fähigkeit besitzen, Ozon zu bilden und aufzunehmen. Dabei wird immer ein Theil dieser Substanzen oxydirt, der Vorgang erscheint daher auf die noch zu besprechende Ozonbildung durch Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur zurückgeführt.

Eigenschaften des Ozons.

Ozon bildet bei sehr niedriger Temperatur, unterhalb —106° C. (seinem Siedepunkte), eine tiefblaue Flüssigkeit, bei mäßiger Kälte ein blaues Gas, dessen Farbe um so heller wird, je höher die Temperatur steigt. Bei gewöhnlicher Temperatur ozonisirter Sauerstoff oder Luft läßt die blaue Farbe nur dann erkennen, wenn sich das ozonisirte Gas in einer langen, an ihren Enden mit durchsichtigen Glasplatten verschlossenen Glasröhre befindet, durch deren Längsrichtung man hindurchblickt. Das Verblassen der Ozonfarbe mit steigender Temperatur ist die Folge einer durch dieselbe hervorgerufenen Umwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff:

$$2\,O_3 = 3\,O_2.$$

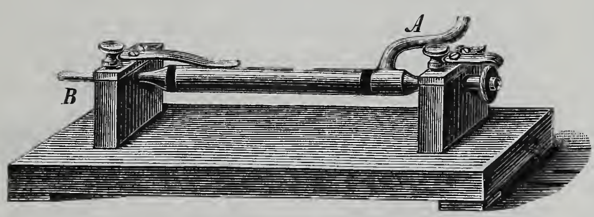
Dies ist auch der Grund, warum man durch elektrische Entladungen bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff nur theilweise, und zwar zu 34 Procent im Maximum durch sogenannte dunkle Entladungen, zu $6\frac{1}{2}$ Procent durch das Durchschlagen elektrischer Funken umzuwandeln vermag, während der Betrag der Ozonisation ein um so höherer ist, je niedriger die Temperatur gehalten wird.

Die Zersetzung von flüssigem Ozon und die damit verbundene Volumvermehrung, wenn man dasselbe den gewöhnlich herrschenden Wärmegraden aussetzt, erfolgt mit einer solchen Rapidität, daß Explosion eintritt.

In chemischer Hinsicht unterscheidet sich das Ozon vom inactiven Sauerstoffe hauptsächlich durch seine außerordentlich energische, schon in der Kälte eintretende Oxydationswirkung. Die meisten Metalle, selbst Silber, bedecken sich, in blankem Zustande einem ozonhältigen Gase dargeboten, in kurzer Zeit oberflächlich mit einer Schichte ihres Oxydes, und zwar eines Hyperoxydes, wenn das betreffende Metall ein solches zu bilden imstande ist. Sauerstoffärmere Oxyde gehen durch Ozon in sauerstoffreichere über, aus den Salzen von hyperoxydbildenden Metallen werden die entsprechenden Hyperoxyde niedergeschlagen. Demzufolge wird blankes Silber von Ozon geschwärzt unter Bildung von Silbersuperoxyd AgO. Ein mit essigsaurem Blei (Bleizucker) getränkter Papierstreifen färbt sich in ozonisirter Luft braun von ausgeschiedenem Bleidioxyd PbO_2, und ein mit Thalliumhydroxydul $TlOH$ imprägnirter Streifen wird braun von Thalliumoxyd Tl_2O_3.

Organische Substanzen werden oxydirt; mitunter entstehen dabei, wenigstens vorübergehend, auffallend gefärbte Verbindungen, meist aber

Fig. 27.



werden aus farbigen farblose Körper gebildet. Guajaktinctur, d. i. eine Auflösung des im Guajakholze enthaltenen Harzes in Alkohol, wird beispielsweise von Ozon intensiv blau gefärbt, was neben den bereits angeführten Reactionen als Mittel zur Erkennung des Ozons dienen kann. Das Pigment hingegen von Haaren und Federn sowie Pflanzenfaserstoffe werden durch Ozon gebleicht. Der active Sauerstoff wird nun thatsächlich, ohne daß man sich von seiner Existenz und Wirkung Rechenschaft abzulegen vermochte, seit langer Zeit als Bleichmittel verwendet. Die Rasenbleiche ist nichts anderes, als die hier gemeinte Anwendung der farbstoffzerstörenden Eigenschaften des Ozons. Indem von der Oberfläche der feuchten, über den Rasen ausgespannten Leinenstücke im Sonnenlichte Wasser abdunstet, bildet sich unzweifelhaft Ozon und es ist höchst wahrscheinlich, daß dieses bei dem Bleichungsproceß, wenn nicht ausschließlich, doch wesentlich mitwirkt. Das in neuerer Zeit mehrfach für Federn und Seide in Vorschlag gebrachte Bleichverfahren vermittelst Luft, die mit Terpentinöldämpfen beladen wurde, gründet sich auf die bereits erwähnte Fähigkeit der Terpene, unter theilweiser Oxydation den ihnen dargebotenen Sauerstoff activ zu machen.

Auch die Bildung von Jod aus Jodkalium beruht nach der bereits gegebenen Gleichung auf einer Oxydationswirkung.

Ozon ertheilt, bereits in geringer Menge vorhanden, der Luft einen eigenthümlichen Geruch, den man namentlich stark in der Nähe einer in Betrieb befindlichen Elektrisirmaschine wahrnehmen kann. Sehr ozonreiche Luft riecht fast chlorartig und greift die Respirationsorgane heftig an. Es ist sehr fraglich, ob das Einathmen ozonreicher Luft auf den menschlichen Organismus so günstig einwirkt, wie gewöhnlich, selbst von Aerzten, angenommen wird.

Von einigen Substanzen, so namentlich ätherischen Oelen, und unter ihnen besonders vom Zimmtöl, wird Ozon begierig aufgenommen. Man kann sich dieses Verhaltens bedienen, um aus der Volumabnahme, welche ozonisirter Sauerstoff bei Berührung mit solchen Substanzen erfährt, die darin enthaltene Ozonmenge in exacter Weise zu bestimmen.

Darstellung des Ozons.

1. Vermittelst dunkler elektrischer Entladungen. Man bedient

Fig. 28.



sich hierzu des umstehend abgebildeten Apparates (Fig. 27), dessen Hauptbestandtheile durch zwei Glasröhren gebildet werden, die, wie aus dem Durchschnitte (Fig. 28) ersichtlich, ineinander geschoben und dann verlöthet sind. Die engere von beiden ist innen, die weitere außen mit Stanniol belegt; die Belegungen stehen sich nur wenige Millimeter gegenüber. Jede von ihnen kann mit dem Pole eines Inductionsapparates in leitende Verbindung gesetzt werden. Der durch den Ansatz A zuströmende Sauerstoff streicht zwischen beide Metallflächen und tritt beim Ansatze B aus. Zwischen den Stanniolbelegungen findet ein Austausch der entgegengesetzten Elektricitäten ohne Funkenbildung statt und gleichzeitig die Ozonisirung des durchströmenden Gases. Um den Effect zu erhöhen, wird der zu ozonisirende Sauerstoff durch Wasser abgekühlt, welches durch die innere Röhre hindurch geleitet wird.

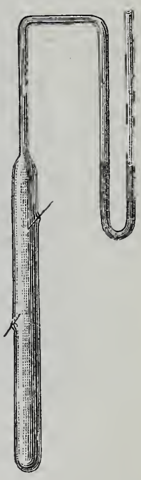
2. Durch freiwillige Oxydation von Phosphor. Man gießt auf den Boden einer Flasche etwas laues Wasser und bringt einige Phosphorstücke hinein, so daß sie vom Wasser halb bedeckt sind. Die Flasche ist sonst mit Luft gefüllt, es kann aber auch reiner Sauerstoff verwendet werden. Das Gefäß ist durch einen Glasstöpsel zu verschließen. Merkwürdiger Weise findet die Oxydation des Phosphors in verdünntem Sauerstoff besser

statt, als in Sauerstoff von gewöhnlichem oder größerem Drucke. In freiwilliger Oxydation begriffener Phosphor leuchtet im Dunkeln; befindet er sich in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff, so sieht man in verfinstertem Raume das Leuchten erst dann eintreten, wenn man den Druck, durch Auspumpen eines Theiles des Gases, vermindert hat. Oeffnet man nach mehreren Stunden die Flasche, so kann man deutlich den Ozongeruch wahrnehmen; hineingebrachte, mit Guajaktinctur, essigsaurem Blei oder Thalliumsulfat getränkte Papierstreifen zeigen die entsprechenden Farbenveränderungen.

Es wäre schließlich noch hinzuzufügen, daß der durch Elektrolyse des Wassers entstehende Sauerstoff merkliche Mengen von Ozon enthält.

Erklärung der Ozonbildung. Nach einer ziemlich weit verbreiteten Ansicht findet Ozonbildung infolge des Zusammentrittes der Molecüle inactiven Sauerstoffes, O=O, mit vereinzelten Sauerstoffatomen, O <, statt. Solche Einzelatome aber werden aus den doppelatomigen Molecülen gebildet, wenn Elektricität den Sauerstoff durchströmt, oder wenn bei der Consumtion von Sauerstoff durch leicht oxydirbare Körper das Auftreten solcher, gewissermaßen dem Verbrauche entronnener Molecülreste begünstigt wird. Die vereinzelten Sauerstoffatome vereinigen sich nun zum Theile paarweise zu Molecülen inactiven Sauerstoffes, zum Theile mit bereits vorhandenen Massentheilchen desselben zu Ozon; vielleicht treten auch drei Einzelatome zu einem Ozonmolecüle zusammen.

Fig. 29.



Wenn irgend eine Oxydation durch Ozon erfolgt, so wird dieses dabei zu $^2/_3$ in inactiven Sauerstoff umgewandelt. Man stellt sich vor, daß bei dieser Metamorphose eines der Sauerstoffatome losgelöst und verbraucht wird, während die beiden übrigen zu inactiven Sauerstoffmolecülen vereinigt bleiben. Die dargelegte Ansicht ist durchwegs hypothetischer Natur. Trotz ihrer inneren Wahrscheinlichkeit muß hervorgehoben werden, daß ihre Richtigkeit nicht strict bewiesen, und vielleicht eines solchen Beweises gar nicht fähig ist.

Demonstration der Volumverminderung oder der Dichtezunahme des Sauerstoffes durch Ozonisation. Der vorstehend abgebildete Apparat (Fig. 29), der zwei Platindrähte enthält, in einer solchen Entfernung, daß zwischen ihnen, nach Verbindung mit einem im Gange befindlichen Rumkorf'schen Inductionsapparate, bloß dunkle elektrische Entladung — nicht aber Funkenbildung — eintreten kann, wird mit Sauerstoff gefüllt. Gegen außen wird dieser durch concentrirte Schwefelsäure,*) die sich in dem gekrümmten röhrenförmigen Ansatze befindet, abgesperrt. Die Säure dient gleichzeitig als Manometerflüssigkeit; man markirt ihren Stand

*) Man wählt gerade diese Flüssigkeit, weil sie gegen Ozon ganz indifferent ist.

in beiden Schenkeln des Rohres und läßt nun den Inductionsapparat spielen. Man bemerkt nun bald ein Hineinsaugen der Schwefelsäure in der Richtung des mit Sauerstoff gefüllten Raumes. Die Volumabnahme ist damit nachgewiesen.

Ozon geht durch Erhitzen in gewöhnlichen Sauerstoff über. Ozonisirter Sauerstoff oder Luft wird durch ein erhitztes Glasrohr geleitet; man kann sich leicht davon überzeugen, daß das Gas vor dem Eintritte in den erhitzten Raum die beschriebenen Ozonreactionen zeigt, nach dem Austritte aber nur mehr die des inactiven Sauerstoffes.

Ozon ist anderthalbmal so dicht wie Sauerstoff. Man füllt über Quecksilber zwei in Kubikcentimeter getheilte Röhren mit gleichstark ozonisirtem Sauerstoff, von denen die eine luftdicht einen sehr dünnen, durch den galvanischen Strom zum Glühen zu bringenden Platindraht eingeschmolzen enthält. In dieser Röhre wird das Ozon zerstört und die dadurch hervorgerufene Volumzunahme genau bestimmt. In die zweite Röhre wird vermittelst einer umgebogenen Pipette, mit welcher man unter die Mündung des Rohres im Quecksilber fährt, etwas Zimmtöl eingeblasen, welches rasch bis an den Meniscus (Kuppe) des Quecksilbers steigt. Das Eindringen von Luft ist dabei zu vermeiden. Das Zimmtöl absorbirt das ganze vorhandene Ozon, und die genau bestimmte Volumabnahme läßt einen Schluß auf das vorhanden gewesene Ozonvolum zu. Es ist selbstverständlich, daß nach den Regeln, die in der Physik bezüglich der Messung von Gasen gegeben wurden, eine Reduction aller abgelesener Volumina auf Normalbedingungen vorgenommen werden muß. Berechnet man noch außerdem aus den beobachteten und reducirten Daten, welche Zunahme im Entozonisirungsrohre und welche Abnahme im Absorptionsrohre für gleiche Volumina des in gleicher Weise ozonisirten Sauerstoffes eingetreten wären, so wird man finden, daß die Volumzunahme gerade den halben Betrag der Volumabnahme ausmacht. Ein Volum Ozon, gegeben durch die Volumabnahme, bildet daher anderthalb Volum inactiven Sauerstoffes, oder zwei Volum des ersteren, drei Volum des letzteren.

Die bereits gegebene Gleichung

$$\underset{\text{2 Volume}}{2\,O_3} = \underset{\text{3 Volume}}{3\,O_2}$$

steht mit dieser Erfahrung im vollsten Einklange. Dieser die Constitution des Ozons in so schöner Weise aufhellende Versuch rührt von Soret her.

Verbindungen des Wasserstoffes und des Sauerstoffes.

Die bisher besprochenen beiden Elemente verbinden sich, wie auch bereits in der Einleitung hervorgehoben wurde, in zwei verschiedenen Mengenverhältnissen mit einander zu zwei verschiedenen Verbindungen: dem Wasser

H_2O und dem Wasserstoffsuperoxyd oder Wasserstoffhyperoxyd, auch Wasserstoffdioxyd genannt H_2O_2.

Es mag hier bemerkt werden, daß man für die verschiedenen Oxyde eines und desselben Elementes sich einer bestimmten systematischen Benennungsart (Nomenclatur) bedient. Man kann die Zahl von Sauerstoffatomen, die der empirischen Formel der Verbindung zufolge auf je ein Atom des anderen Elementes kommen, oder auch die in einem Molecül der Verbindung enthalten sind, dadurch andeuten, daß man die dem Griechischen entnommenen Silben Mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- einschiebt, welche der Reihe nach ein bis sieben Sauerstoffatome bezeichnen. Dadurch entstehen Benennungen, wie Manganmonoxyd MnO, Mangandioxyd MnO_2, Stickstoffpentoxyd N_2O_5. Derselben Bezeichnungsweise kann man sich auch bei anderen Verbindungen als gerade den Oxyden bedienen. So spricht man von einem Zinntetrachlorid $SnCl_4$, Antimonpentasulfid Sb_2S_5. Außerdem findet man häufig speciell für die Oxyde noch eine andere Nomenclatur in Anwendung, namentlich wenn es sich um die Sauerstoffverbindungen von Metallen handelt. Die sauerstoffärmsten werden als Oxydule, gewisse sauerstoffreichere als Oxyde bezeichnet, und die dazwischenliegenden, die als Verbindung beider angesehen werden können, als Oxyduloxyde. Noch sauerstoffreichere, die meist dadurch gekennzeichnet sind, daß sie einen Theil ihres Sauerstoffes leicht verlieren, werden als Hyperoxyde, und endlich die sauerstoffreichsten, falls ihnen die Fähigkeit zukommt, sich mit Wasser zu Säuren zu verbinden, als Anhydride dieser Säuren bezeichnet. So wäre FeO Eisenoxydul, Fe_2O_3 Eisenoxyd, Fe_3O_4 Eisenoxyduloxyd, PbO_2 Bleisuperoxyd, CrO_3 Chromsäureanhydrid. Die Oxydule und Oxyde der Metalle verbinden sich mit Wasser zu Oxydulhydraten oder Oxydhydraten, auch Hydroxydule oder Hydroxyde genannt. Diese enthalten entweder den ganzen oder einen Theil ihres Sauerstoffes in Form von Wasserresten oder Hydroxyl, z. B. $CaO + H_2O = CaO_2H_2$, d. h. Calciumoxyd oder gebrannter Kalk verbindet sich mit Wasser zu Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2 = Ca<^{OH}_{OH}$ oder gelöschtem Kalk. Den Metallhydroxyden kommen durchwegs basische Eigenschaften zu. Es werden daher jene Oxyde, die imstande sind, basische Hydroxylverbindungen zu bilden, als basische bezeichnet, im Gegensatze zu den bereits erwähnten Säureanhydriden, welche auch saure Oxyde heißen. Die Metalle liefern meist basische, die Nichtmetalle in der Mehrzahl der Fälle bloß saure Oxyde.

Das Wasser.

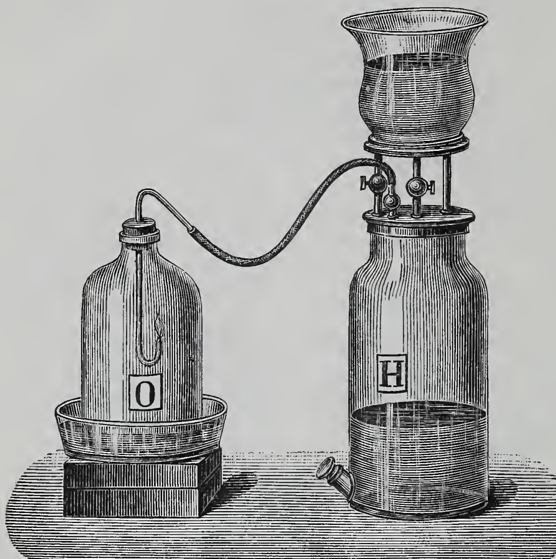
Wir haben bereits gesehen, daß der Wasserstoff an der Luft mit schwach leuchtender Flamme brennt. Das Brennen des Wasserstoffes, wie auch das anderer Körper, ist nun aber nichts anderes, als die unter Licht- und Wärmeerscheinung erfolgende Vereinigung des Elementes mit Sauerstoff. Das Product derselben ist Wasser. In anderen Fällen entstehen die Oxyde der anderen Elemente. Aus Schwefel Schwefeldioxyd SO_2, aus Kohle Kohlendioxyd CO_2 oder auch Kohlenoxyd CO, aus Eisen sein Oxyduloxyd Fe_3O_4.

Der Sauerstoff ist nicht das einzige Element, das — mit anderen sich verbindend — das Auftreten von Wärme und Licht bewirkt.

Wollte man das Auftreten einer Flamme als das Kennzeichen des Brennens ansehen, so müßte man auch sagen, daß der Proceß der Verbindung von Antimon, Phosphor, Kupfer mit Chlor eine Verbrennung sei, weil sie unter sichtbarem Erglühen stattfindet. Man hat aber, dem allgemeinen

Sprachgebrauch folgend, den Ausdruck Verbrennung bloß auf die unter Licht- und Wärmeentwicklung erfolgende Einwirkung von Sauerstoff auf Elemente und Verbindungen beschränkt. Als das Verbrennende kann in unserem Falle sowohl der Sauerstoff, als auch der Wasserstoff angesehen werden, und in Wirklichkeit brennt sowohl der Wasserstoff in einer Sauerstoffatmosphäre, als umgekehrt der Sauerstoff in einem mit Wasserstoff erfüllten Raume. Figur 30 und 31 veranschaulichen die normale Verbrennung von H in O und die sogenannte umgekehrte von O in H. Die Ausführung des ersten Versuches ergibt sich ohne weiteres aus der Zeichnung. Eine Glasglocke wird mit Sauerstoff gefüllt und durch die obere Mündung derselben eine umgebogene Glas-

Fig. 30.



röhre eingeführt, aus deren mit Metallspitze versehenen Mündung der aus einem Gasometer zuströmende Wasserstoff brennt. Beim zweiten Versuche füllt man die Glocke mit Wasserstoff, entzündet ihn an der oberen Mündung der Glocke und fährt rasch mit dem Glasrohre, durch welches bereits aus dem Gasometer Sauerstoff strömt, durch die Flamme in die Glocke. Dabei wird der bereits an der Gaszuführungsröhre befindliche Stopfen in den Glockenhals eingedrückt. Man sieht nun an der Mündung der Sauerstoff zuführenden Röhre eine ganz gleiche Flamme, wie vorhin; es ist die Flamme des im Wasserstoff brennenden Sauerstoffes.

Es läßt sich leicht zeigen, daß bei der Verbrennung des Wasserstoffes, sei es in Sauerstoff oder in Luft, Wasser gebildet wird. Man braucht (Fig. 32) den Wasserstoff bloß innerhalb einer schief gehaltenen kalten Glas-

glocke verbrennen zu lassen, um sehr bald das Auftreten von Wassertröpfchen zu bemerken, die, allmählich sich sammelnd, in das untergestellte Schälchen fließen. Dieses Wasser rührt nicht etwa von der Feuchtigkeit des Wasser=

Fig. 31.

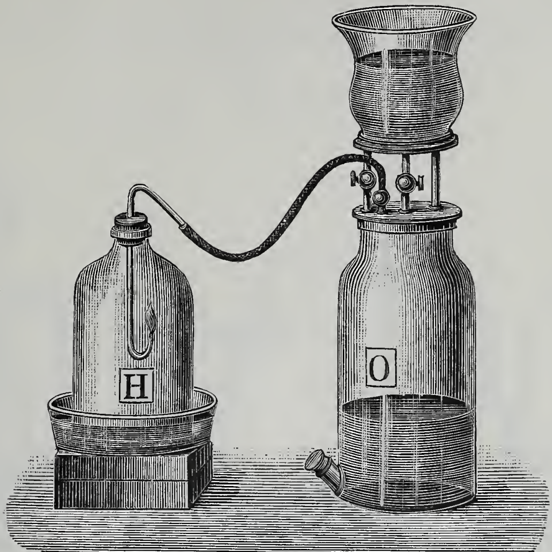
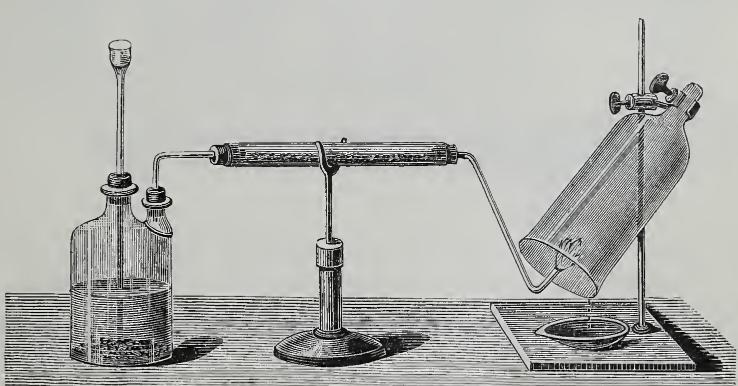


Fig. 32.



stoffes her; denn dieser wurde, indem er durch das mit ausgeglühtem Chlor= calcium ($Ca\,Cl_2$) gefüllte Rohr hindurchströmte, vollkommen getrocknet. Figur 33 zeigt denselben Versuch in etwas anderer Anordnung. a ist der Wasserstoff liefernde Gasometer, b das Chlorcalciumrohr, c ein Trichter,

innerhalb dessen Wasserstoff brennt, e ein unten geschlossenes Gabelrohr zur Verdichtung des gebildeten Wasserdampfes, und f eine zu Beginn des Versuches mit Wasser gefüllte Flasche mit einer oberen und unteren Mündung. Man entzündet vorerst den Wasserstoff, hängt den mit den anderen Apparatentheilen bereits verbundenen Trichter darüber und läßt das Wasser aus der unteren Mündung der Flasche ausfließen. Der dadurch erzeugte Luftstrom reißt den durch Verbrennung des Wasserstoffes gebildeten Wasserdampf mit

Fig. 33.

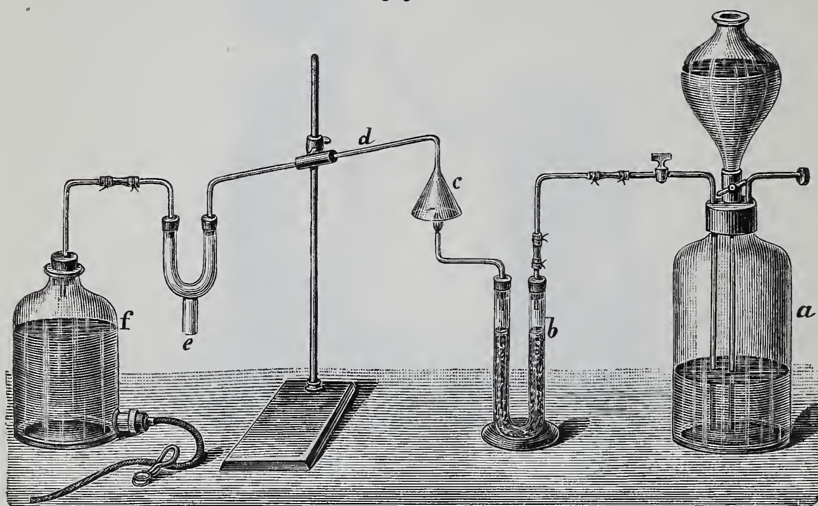
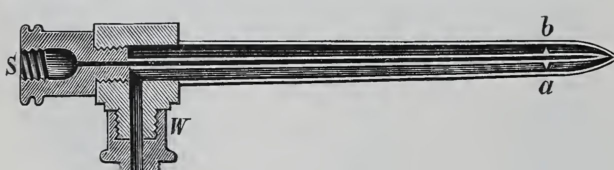


Fig. 34.



sich fort. Dieser verdichtet sich theils schon in der Verbindungsröhre d, theils im Gabelrohre e.

Will man die bei der Verbrennung von Wasserstoff in reinem Sauerstoff erzeugte ungemein hohe Temperatur durch Glüh- und Schmelzversuche demonstriren, so bedient man sich des sogenannten Daniel'schen Hahnes oder des Knallgasgebläses. Figur 34 zeigt die Construction desselben. Durch S wird Sauerstoff, durch W Wasserstoff zugeleitet; ersterer erst dann, wenn der letztere entzündet ist. Die beiden Gase vorher zu mischen, geht wegen der

Explosivität des Knallgases nicht an; darum ist das Sauerstoffrohr bis in die Spitze des Hahnes geführt.

Die höchste Temperatur wird erreicht, wenn dem Hahne in derselben Zeit zwei Volumina Wasserstoff und ein Volumen Sauerstoff zuströmen. Durch Regulirung der Hähne an dem Gasometer kann dies leicht bewirkt werden. Das äußere Kennzeichen für das richtige Mengenverhältniß der Gase bildet die Geräuschlosigkeit der spitzen, blauen Knallgasflamme.

Figur 35 zeigt die Anwendung des Knallgasgebläses für das Drumond'sche Licht, welches durch Glühen von Kalk- oder Circonstiften in der Knallgasflamme erzeugt wird.

Fig. 35.

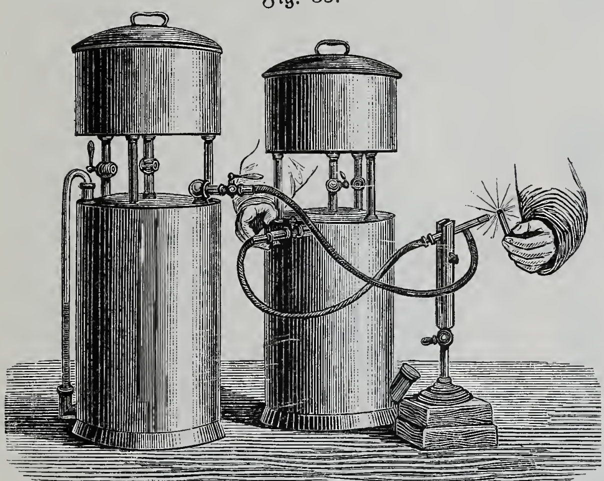
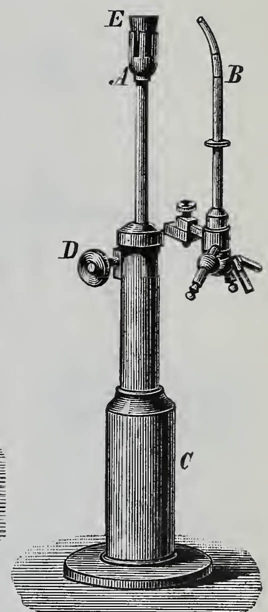


Fig. 36.



In Figur 36 ist der speciell für das Drumond'sche Licht construirte Apparat dargestellt. C ist das Stativ, in welchem der Halter A für den Circonstift E durch den Trieb D vertical bewegt werden kann. B ist der Daniel'sche Hahn, der so gestellt ist, daß die Flamme schief den Circonstift trifft.

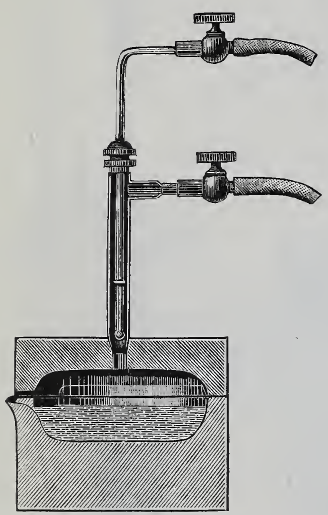
Durch Linemann ist das Circonlicht derart verbessert worden, daß man mit einem Sauerstoffverbrauch von 60 Liter pro Stunde eine Lichtstärke von 120 Normalkerzen erreichen kann.

Figur 37 zeigt die Anwendung des Knallgasgebläses zum Schmelzen des Platins, eines der schwerschmelzbarsten Metalle. Der aus zwei Theilen

bestehende Schmelzofen ist aus möglichst dichtem, gutgebranntem Kalkstein gefertigt. Die Zeichnung ist ohne weitere Erläuterung verständlich.

Nachdem wir gesehen haben, daß durch die Verbrennung des Wasserstoffes Wasser gebildet wird, soll nun gezeigt werden, daß sich 2 Volume Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff glattauf zu 2 Volumen Wasserdampf vereinigen. Figur 38 zeigt den Apparat, dessen man sich zu diesem Versuche bedient. A ist eine mit Quecksilber gefüllte, am oberen Ende geschlossene Röhre, etwa 80 Centimeter lang. Nahe der Kuppe wird dieselbe von zwei eingeschmolzenen Platindrähten, die sich auf wenige Millimeter nahe kommen, ohne sich zu berühren, durchsetzt.*) Vom oberen Ende her ist die Röhre durch Marken in gleiche Raumabschnitte getheilt; sie wird über Quecksilber bis zur untersten Marke mit sehr reinem, elektrolytisch erzeugtem Knallgase gefüllt, nachdem das Rohr durch den aus dem kleinen Dampfkessel B in die weite Glasröhre C einströmenden Wasserdampf auf 100° C. erhitzt worden ist. D ist ein Trieb, vermittelst welchem die Röhre auf und ab bewegt werden kann, E ein beweglicher Metallring, der über dem Mantelrohre C gleitet und nach Füllung des Apparates mit Knallgas an seinem oberen Rande mit der Quecksilberkuppe zusammenfallend gestellt wird. Er dient dazu, um zu Ende des Versuches durch Senken des Rohres die Quecksilbersäule, die über dem Niveau des im Cylinder F befindlichen Quecksilbers steht, wieder auf dieselbe Höhe zu bringen. Dies ist nothwendig, um die Volumablesungen zu Beginn und am Ende des Versuches an einem Gase zu machen, welches beide Male nicht nur die gleiche Temperatur von 100° C., sondern auch denselben Druck hat. Es ist dies der herrschende Luftdruck, vermindert um jene Quecksilbersäule. Das Knallgas wird vermittelst des in Figur 39 dargestellten Apparates entwickelt. In ein Glasgefäß A, welches in den Trichter B einmündet, sind zwei Platinelektroden eingeschmolzen, die mit den Klemmschrauben C in metallischer Verbindung stehen. In den bei D verengten Theil des Gefäßes ist der Kugelapparat E luftdicht eingeschliffen, welcher concentrirte Schwefelsäure enthält, um das durchstreichende Gas vollkommen zu trocknen. An dem Kugelapparate ist die Gasentbindungsröhre F angeschmolzen. Das Gefäß A wird etwa zu $^9/_{10}$ mit 10procentiger verdünnter Schwefelsäure gefüllt, der Kugelapparat eingesetzt und die Klemmschrauben mit den Poldrähten einer galvanischen Batterie, die imstande ist, eine kräftige Zersetzung von Wasser herbeizuführen,

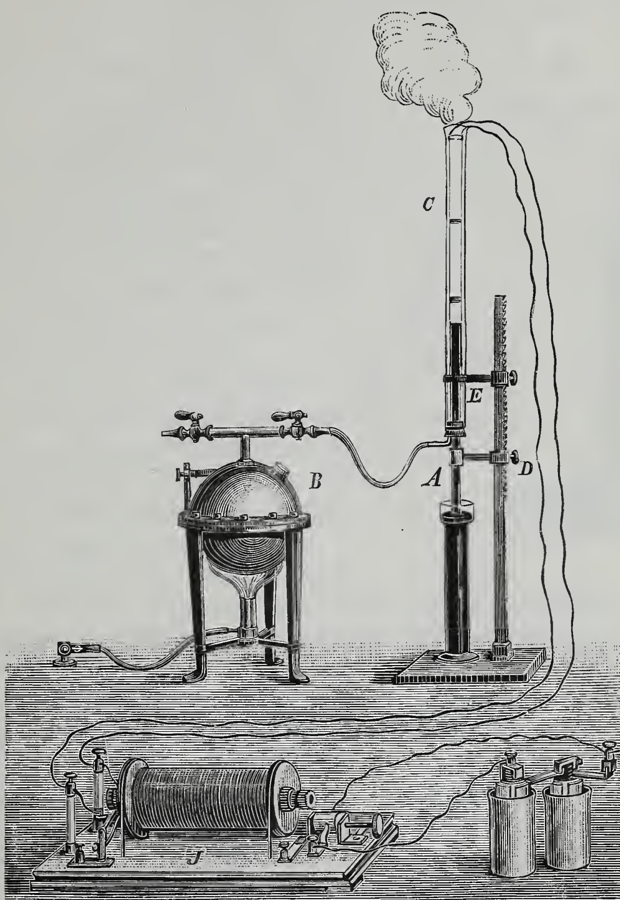
Fig. 37.



*) Eine solche Röhre wird Eudiometer genannt.

in Verbindung gebracht. Beim Schließen des Stromes steigt von der einen Elektrode Wasserstoff, von der andern Sauerstoff auf, und zwar wenn die verdünnte Säure nach längerer Gasentwickelung mit Sauerstoff gesättigt ist, genau im Verhältnisse von zwei zu einem Volumen. Das anfänglich entwickelte Knallgas enthält erstens einen Ueberschuß von Wasserstoff und zweitens Luft. Das Knallgas ist daher erst nach etwa einstündigem Betriebe des Apparates

Fig. 38.

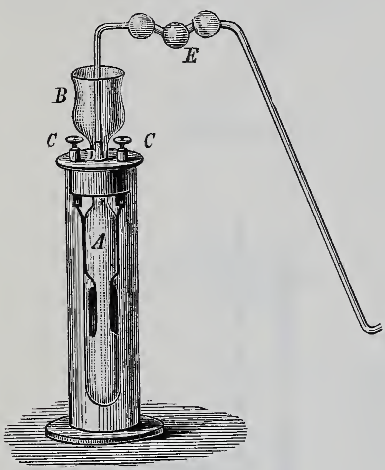


zu gebrauchen. Ist das geheizte Eudiometer bis zur unteren Marke mit reinem Knallgase gefüllt, so wird mittelst des Inductionsapparates J, dessen Pole mit den Platindrähten des Eudiometers in leitende Verbindung gesetzt worden sind, elektrische Funkenentladung zwischen den letzteren bewirkt und so das Knallgas zur Explosion gebracht. Man sieht nach derselben das Quecksilber steigen, und wenn man das Rohr so weit gesenkt hat, daß die

Quecksilberkuppe den als Marke dienenden Metallring erreicht hat, nimmt das Gas, d. i. der durch die Explosion gebildete Wasserdampf, $^2/_3$ des ursprünglichen Volumens ein. Aus 3 Volumen Knallgas sind 2 Volume Wasserdampf entstanden.

Vorkommen des Wassers in der Natur und Eigenschaften der natürlichen Wässer. Das Wasser bildet im Eis-, flüssigem und Dampfzustande einen ansehnlichen Theil der Masse unseres Planeten.*) In vollkommen reinem Zustande findet man es jedoch niemals vor. Am reinsten ist noch das Niederschlagwasser (Meteorwasser). Aber auch dieses enthält außer gelöstem Stickstoff und Sauerstoff noch gewisse Verunreinigungen der Atmosphäre, wie: Kohlendioxyd, Salpetersäure, salpetrige Säure, Ammoniak u. s. w., wenn auch nur in minimalster Menge. Während eines längeren, andauernden Regens ist das Regenwasser um so reiner, je später es aufgefangen wird. Das Quellwasser, Flußwasser und Meerwasser, zusammen auch tellurische Wässer genannt, unterscheiden sich vom Regenwasser vor allem dadurch, daß sie beim Verdampfen einen beträchtlichen, aus kohlensaurem Calcium, kohlensaurem Magnesium, Gyps, Magnesiumsulfat, Chlormagnesium, Chlorcalcium, Chlornatrium, mehr oder minder großen Mengen salpetersaurer Salze, Spuren von Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure, mitunter salpetrigsauren Salzen und organischen Substanzen bestehenden Rückstand hinterlassen.

Fig. 39.



Diese Verunreinigungen bleiben, so weit sie nicht flüchtig sind, nach dem Verdunsten des Wassers als eine weiße bis bräunliche Kruste zurück. Bei den Analysen des Wassers werden diese festen Substanzen in vollkommen trockenem Zustande der Menge nach bestimmt und als Abdampf- oder Trockenrückstand in Rechnung gebracht. Man nimmt gewöhnlich an, daß die Menge der gelösten festen Substanzen im Trinkwasser nicht mehr als 50 Theile auf je 100.000 Theile des Wassers betragen soll.

Ein an Salzen sehr reiches Wasser wird sich im allgemeinen auch nicht besonders gut für gewerbliche Zwecke eignen, beispielsweise zum Speisen von Dampfkesseln, in welchem sich ein Theil der Verunreinigungen als krustige Masse an die Wände anlegt, als sogenannter Kesselstein. In Bezug auf Verwendung des Wassers ist die Natur der darin gelösten Stoffe durch-

*) $^{11}/_{15}$ der Erdoberfläche sind von Wasser bedeckt.

aus nicht gleichgültig. Von einem Genußwasser muß vor allem verlangt werden, daß es frei von giftigen Stoffen und von krankheitserregenden Keimen sei. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich letztere im Wasser vorfinden, oder, falls sie zufällig hineingerathen, darin weiter vegetiren können, ist größer bei Wässern, die mit in fauliger Zersetzung begriffenen organischen Materien in Berührung gekommen sind, als bei solchen, bei denen jede Gelegenheit, irgend welche Fäulnißproducte aufzunehmen, ausgeschlossen war. Es läßt sich nun aus der Gegenwart oder Abwesenheit gewisser Verunreinigungen schließen, ob das Wasser auf seinem Wege bis zum Gebrauchsorte mit fauligen Stoffen in Berührung gekommen ist oder nicht. Die Fäulnißobjecte, um die es sich hier handelt, Küchenabfälle, der Inhalt von Senkgruben u. dgl. sind durchwegs stickstoffhältig. Bei ihrer durch mikroskopische Pilze hervorgerufenen fauligen Zersetzung wird dieser Stickstoff in Verbindungen des Ammoniaks (NH_3), der salpetrigen Säure (HNO_2) und der Salpetersäure (HNO_3) umgewandelt. Anderseits weiß man, daß Quellwasser, Orten entnommen, an denen Verunreinigung mit Fäulnißstoffen ganz unmöglich war, selten merkliche Mengen von Salpetersäure-, niemals aber von Salpetrigsäure- oder Ammoniakverbindungen enthält. Wir werden demnach die Gegenwart dieser Stoffe als untrügliches Merkmal für die gefährliche Nachbarschaft eines Fäulnißherdes ansehen dürfen. Wasser, welches diese Stoffe enthält, soll so viel wie möglich vom Genusse ausgeschlossen werden; nicht als ob die Mengen der Verunreinigungen, um die es sich gewöhnlich handelt, an und für sich schädlich oder giftig wirken könnten, sondern bloß weil sie beweisen, daß das Wasser mit Fäulnißproducten in Berührung gekommen ist.

Solches Wasser wird selbstverständlich unmittelbar, nachdem es den Fäulnißherd passirt hat, reich mit sogenannter organischer Substanz beladen sein, das sind kohlenstoffhältige Verbindungen, wie sie von vorneherein in den Abfallstoffen enthalten oder durch die Fäulniß aus ihnen erst entstanden sind. Man wird daher neben Salpetersäure-, Salpetrigsäure- und Ammoniakverbindungen bei der Untersuchung des Wassers auch auf die Gegenwart von organischen Substanzen Rücksicht nehmen müssen. Glücklicherweise verfügt die analytische Chemie über Methoden, welche gestatten, ganz außerordentlich kleine Mengen dieser Verunreinigungen vollkommen sicher nachzuweisen.

Daß Wasser, welches an sich schädliche Substanzen, wie Blei-, Kupfer-, Arsenverbindungen u. dgl., enthält, nicht genußfähig ist, braucht kaum bemerkt zu werden.

Nachweis der Salpetersäure. Das zu untersuchende Wasser wird mit seinem doppelten Volume concentrirter Schwefelsäure versetzt und in die noch heiße Flüssigkeit*) eine sehr verdünnte Lösung von Indigschwefel-

*) Concentrirte Schwefelsäure erhitzt sich bedeutend beim Vermischen mit Wasser.

säure einfließen gelassen. Der Farbstoff wird unter diesen Umständen durch etwa vorhandene Salpetersäure zerstört*), und man wird von der blauen Flüssigkeit um so mehr hinzufügen müssen, bis endlich blaugrüne Färbung eintritt, je mehr Salpetersäure vorhanden war. Wasser, welches vollkommen frei von Salpetersäure und salpetriger Säure ist, wird unter diesen Umständen schon durch einen Tropfen von der Indigolösung wahrnehmbar blau gefärbt. Wenn in dem Wasser keine salpetrige Säure nachgewiesen werden konnte, dann rührt die Entfärbung des Indigo ganz bestimmt nur von der Salpetersäure her. War aber salpetrige Säure vorhanden, so läßt sich, da diesen beiden Säuren ein sehr ähnliches Verhalten zukommt, nur durch quantitative Analyse der bestimmte Nachweis der Gegenwart von Salpetersäure erbringen. Es wird vorerst die Summe der Salpetersäure und salpetrigen Säure vermittelst einer Reaction, die beiden gemeinsam ist, hierauf vermittelst einer Methode, die den Nachweis der salpetrigen Säure gestattet, unabhängig von etwa vorhandener Salpetersäure, erstere bestimmt. Falls sich jene Summe größer erweist, als der Salpetrigsäuregehalt, erfährt man aus der Differenz den Gehalt an Salpetersäure. Von anderen Reactionen, die zum Nachweise der Salpetersäure dienen können, seien hier noch einige angeführt: Eine Auflösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure wird bei Zusatz einiger Tropfen eines salpetersäurehältigen Wassers intensiv gebläut. Dabei ist indes eine Verwechslung mit salpetriger Säure oder auch mit gewissen Eisenverbindungen möglich, welche diese Bläuung gleichfalls hervorzurufen imstande sind.

Eine Auflösung des Brucins, eines in der Brechnuß enthaltenen äußerst giftigen Stoffes, in concentrirter Schwefelsäure wird durch selbst nur Spuren von Salpetersäureverbindungen enthaltendes Wasser roth gefärbt. Auch diese Reaction kommt der salpetrigen Säure zu.

Salpetrigsäurefreies Wasser läßt die Gegenwart von Salpetersäure erkennen durch die Bläuung, welche nach Zusatz von Jodkaliumstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure erst dann eintritt, wenn die Salpetersäure durch eingelegtes metallisches Zink zu salpetriger Säure umgewandelt wird.

$$HNO_3 - O = HNO_2.$$

Der aus Zink und der verdünnten Schwefelsäure entstandene Wasserstoff wirkt hier sauerstoffentziehend. Salpetrige Säure, ob sie nun allein oder neben Salpetersäure vorhanden ist, würde die Blaufärbung der Jodkaliumstärkelösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure auch ohne die Einwirkung des Zinks zeigen. Die Blaufärbung beruht auf der Ausscheidung von Jod aus dem Jodkalium, oder richtiger aus der durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Jodid frei gewordenen Jodwasserstoffsäure; freies Jod aber geht mit Stärke eine lose Verbindung von intensiv blauer Farbe ein.

Eine größere Menge des Wassers bis auf einige Kubikcentimeter abgedampft, zeigt, mit einem Eisenvitriolkrystalle und concentrirter Schwefel-

*) d. h. in eine oder mehrere andere gelbe Verbindungen übergeführt.

säure versetzt, eine braune ringförmige Zone, falls Salpetersäure, aber auch falls salpetrige Säure vorhanden war. Die concentrirte Schwefelsäure läßt man so einfließen, daß sie sich, zu Boden sinkend, möglichst wenig mit der Flüssigkeit mischt. Der braune Ring rührt von Stickoxyd (NO) her, welches, wie wir später bei der Salpetersäure sehen werden, aus dieser durch Entziehung von Sauerstoff gebildet wird. Als sauerstoffentziehendes Mittel hat hier der Eisenvitriol gedient. Stickoxyd ist zwar an und für sich ein farbloses Gas, besitzt aber die Fähigkeit, sich in der hier vorhandenen Lösung von überschüssigem Eisenvitriol mit brauner Farbe aufzulösen.

Auf der Ueberführung der Salpetersäure in Stickoxyd, welches in passender Weise aufgefangen und gemessen, direct auf vorhanden gewesene Salpetersäure oder auch salpetrige Säure, die sich gleichfalls in Stickoxyd umwandeln läßt, umgerechnet wird, beruht die quantitative Bestimmung der Summen von Salpetersäure und salpetriger Säure.

Nachweis der salpetrigen Säure. Schon außerordentlich kleine Mengen von Verbindungen der salpetrigen Säure bewirken die eben erwähnte Blaufärbung nach Zusatz von Jodkaliumstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure. Die Färbung tritt noch (allerdings erst nach 40 Minuten) ein, wenn das Wasser ein Zehnmillionstel salpetrige Säure enthält. Indem man die eingetretene Färbung mit derjenigen vergleicht, welche in gleicher Weise in einer Lösung von bekanntem Gehalte an salpetriger Säure entsteht, kann man die im untersuchten Wasser vorhandene salpetrige Säure ihrer Menge nach bestimmen. (Calorimetrische Probe.)

Eine andere Methode stützt sich auf die Fähigkeit der salpetrigen Säure schon in der Kälte und momentan bei Gegenwart von freier Schwefelsäure die violettrothe Lösung von übermangansaurem Kalium $KMnO_4$ zu entfärben, indem sie durch Aufnahme von Sauerstoff, selbst in Salpetersäure übergehend, das Kaliumpermanganat in kaum gefärbtes Manganosulfat und farbloses Natriumsulfat umwandelt. Verfügt man über eine solche Permanganatlösung, von welcher bekannt ist, durch wie viel Milligramme salpetriger Säure 1 Kubikcentimeter derselben entfärbt wird, so kann man aus der Menge der durch 100 Kubikcentimeter des untersuchten Wassers entfärbten Lösung des übermangansauren Salzes einen Schluß auf die Menge der salpetrigen Säure ziehen.

Wir werden jener Art von Analyse, welche auf Anwendung von gelösten Reagentien (wirkenden Stoffen) von genau gekanntem Gehalte oder auch von genau bekanntem Wirkungswerte pro Kubikcentimeter beruht, noch öfters begegnen. Man nennt diese Methode Maßanalyse, auch volumetrische Analyse, weil sie darauf hinausläuft, die Menge der Reagens, die man für eine gewogene Menge des Untersuchungsobjectes zur Beendigung irgend einer bestimmten Wirkung verbraucht, zu messen. Der Gehalt der Lösung an Reagens oder ihr Wirkungswert pro Kubikcentimeter wird ihr »Titre« genannt. Davon ist auch der Ausdruck »titriren«, d. h. maßanalytisch untersuchen, abgeleitet.

Nachweis der organischen Substanz. Der erwähnte Trockenrückstand, den das Wasser beim Abdampfen hinterläßt, zeigt beim gelinden Glühen meist ein Verhalten, das auf die An- oder Abwesenheit merklicher

Mengen von organischer Substanz schließen läßt. Ist solche vorhanden, dann tritt vorübergehend, je nach der Menge derselben, mehr oder minder intensive Bräunung ein. Wenn man auch die Gewichtsabnahme des Abdampfrückstandes durch Glühen, den sogenannten Glühverlust, ermitteln kann, so läßt sich daraus auf die Menge der organischen Substanz kein Rückschluß ziehen, da der Glühverlust nicht nur durch Verbrennung der organischen Materie, sondern auch durch Zersetzung von kohlensaurem Magnesium ($MgCO_3$) in Magnesia (MgO) und Kohlendioxyd (CO_2), weiters durch Zersetzung der salpetersauren Salze bedingt sein kann.

Es ist bis jetzt eine Methode, die organischen Substanzen im Wasser vollkommen exact zu bestimmen, nicht bekannt. Man beschränkt sich auf Ermittelung des in der organischen Substanz enthaltenen Kohlenstoffes und Stickstoffes. Hingegen bestimmt man in jedem Genußwasser den leicht oxydirbaren Theil der organischen Substanz, weil man der Meinung ist, gerade darin einen Anhaltspunkt für die Gegenwart der so leicht veränderlichen Fäulnißproducte zu finden. Auch diese Bestimmung gründet sich auf die Fähigkeit des übermangansauren Kaliums unter Entfernung von oxydablen Substanzen, Sauerstoff abzugeben. Diese Sauerstoffabgabe kann durch die Gleichung

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$$

veranschaulicht werden. Die organische Substanz wird demnach mit Hilfe von Kaliumpermanganat bekannten Wirkungswertes, bei Gegenwart von freier Schwefelsäure titrirt, und zwar in der Kochhitze, während salpetrige Säure auf Kaliumpermanganat schon in der Kälte momentan einwirkt. War salpetrige Säure vorhanden, so muß jene Zahl von Kubikcentimetern von der Lösung des übermangansauren Kaliums, welche schon in der Kälte verbraucht wurden, von jener Menge abgezogen werden, die zur Oxydation der organischen Substanz und der salpetrigen Säure zusammengenommen nothwendig war. Die Differenz entspricht der organischen Substanz. Man gibt gewöhnlich die Menge von festem Kaliumpermanganat an, die in Form seiner Lösung für 100.000 Theile Wasser verbraucht wurde.

Nachweis des Ammoniaks. Wir besitzen im Neßler'schen Reagens, d. i. einer Lösung, welche Quecksilberjodid (HgJ_2), Jodkalium (KJ), und Kalilauge enthält, ein sehr empfindliches Mittel, um auch außerordentlich kleine Mengen Ammoniak an der auftretenden Gelbfärbung oder bei halbwegs merklichen Mengen an der Bildung eines starken braunen Niederschlages zu erkennen.

Man verbindet zweckmäßig den qualitativen Nachweis mit der quantitativen Bestimmung des Ammoniaks, indem man eine größere Menge Wasser zur Hälfte abdestillirt (d. h. in Dampf verwandelt und diesen wieder zu flüssigem Wasser verdichtet) und zum Destillate (d. i. dem dampfförmig gewesenen und wieder verdichteten Antheile des Wassers), in dem alles im Wasser gewesene Ammoniak enthalten ist, einige Kubikcentimeter Neßler'sches

Reagens hinzufügt. Durch Vergleichung der etwa aufgetretenen Gelbfärbung mit der in gleicher Weise hervorgerufenen, welche Lösungen mit zugesetztem, der Menge nach abgestuften und genau bekannten Ammoniakgehalte zeigen, erfährt man, wie viel Ammoniak in dem untersuchten Wasser vorhanden ist.

Die bis jetzt besprochenen Stoffe: Salpetersäure, salpetrige Säure, organische Substanz und Ammoniak sollen im Genußwasser gar nicht oder nur in minimaler Menge vorkommen. Wasser, das auch nur Spuren von Ammoniak und salpetriger Säure enthält, wird als zum Genusse unbrauchbar angesehen. Von organischer Substanz sollen 100.000 Theile des Wassers nicht mehr enthalten, als durch 0·5 bis 0·8 Theile Kaliumpermanganat oxydirt werden können. Von Salpetersäure sollen in 100.000 Theilen Wasser nicht mehr als 1 bis 2 Theile enthalten sein.

Unter den übrigen im Wasser enthaltenen Substanzen sind noch einige, aus deren übergroßen Menge oder überhaupt nachgewiesenen Anwesenheit auf etwaige bedenkliche Verunreinigung des Wassers geschlossen werden kann. Dahin gehört namentlich das Kochsalz und in Form von Salzen vorhandene Phosphorsäure. Zwar können sich in einem sonst brauchbaren Wasser relativ große Mengen von Kochsalz vorfinden, wenn es auf seinem unterirdischen Laufe Lager dieses Minerals durchsetzen muß. Dann aber zeigen alle derselben Formation angehörigen Wässer der betreffenden Gegend den gleichen Kochsalzgehalt.

Findet sich unter ihnen eines, das einen merklich höheren Gehalt an Chlornatrium aufweist, so muß dieser auf einem anderen Wege in das Wasser gelangt sein, und es hat sich in solchen Fällen durchwegs bestätigt, daß diese Wässer mit über localer Norm erhöhtem Kochsalzgehalte durch Unrathcanäle u. dgl. inficirt waren. Der erhöhte Kochsalzgehalt stammt aus dem Harn von Menschen und Thieren oder auch aus Küchenabfällen u. dgl. In solchen Fällen wird man gewöhnlich auch phosphorsaure Salze, die aus den genannten Abfallstoffen stammen, nachzuweisen vermögen. Die Gegenwart und die Menge des Chlornatriums wird durch das Auftreten und das Gewicht eines käsigen, weißen, aus Chlorsilber ($AgCl$) bestehenden Niederschlages erschlossen, der auf Zusatz von Salpetersäure und salpetersaurem Silber zu einer abgemessenen Menge des Wassers entsteht.

Der bereits mehrfach erwähnte Abdampfrückstand natürlicher Wässer ist im Wasser zum Theile leicht, soweit er aus Gyps (schwefelsaurem Calcium) besteht, schwer, und soweit er kohlensaures Calcium und Magnesium enthält, fast gar nicht löslich. Die Unlöslichkeit des Calcium- und Magnesium-Carbonats, die ja vor dem Abdampfen scheinbar im Wasser gelöst waren, könnte auf den ersten Blick als ein Widerspruch erscheinen; in Wirklichkeit waren vor dem Erhitzen des Wassers gar nicht die beiden kohlensauren Salze vorhanden gewesen, sondern saures Magnesiumcarbonat $Mg(HCO_3)_2$ und saures Calciumcarbonat $Ca(HCO_3)_2$. Beide sind in Wasser löslich, gehen aber beim Erhitzen in die erstgenannten, die neutralen

Carbonate des Calciums und Magnesiums, welche unlöslich sind, über, indem als weitere Zersetzungsproducte der sauren Carbonate Wasser und Kohlendioxyd auftreten.

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2.$$

Wenn man daher natürliches Wasser unter Umständen kocht, welche eine merkliche Volumverminderung desselben ausschließen, so wird man das Auftreten eines Niederschlages bemerken, ohne daß man in diesem Falle annehmen könnte, diese Substanz habe sich infolge der Verminderung des als Lösungsmittel dienenden Wassers ausgeschieden. Der Grund der Ausscheidung liegt vielmehr in dem Entstehen der unlöslichen neutralen, aus den löslichen sauren Carbonaten.

Wir haben eben gesehen, woher das Kochsalz, die Verbindungen der salpetrigen Säure, des Ammoniaks, woher die organische Substanz im Wasser stammt. Wir finden es überhaupt begreiflich, wie lösliche Verbindungen, wie Gyps $CaSO_4$, Bittersalz $MgSO_4$, Glaubersalz Na_2SO_4 u. s. w. ins Wasser gelangen, mit denen es in Berührung kommt von dem Momente an, wo es als Niederschlag die Erdoberfläche erreicht, bis zur Zeit, wo es an einer anderen Stelle als Quelle zu Tage tritt, nachdem es in die Erde versickernd, einen mitunter langen, unterirdischen Weg zurückgelegt hat.

Das Magnesium- und Calcium-Bicarbonat hingegen (die sauren Carbonate werden auch Bicarbonate genannt) sind in festem Zustande gar nicht beständig, sie sind nur in Lösung bekannt und es fragt sich nun, wodurch ihr Auftreten in den natürlichen Wässern bewirkt wird. Der nachfolgende Versuch ist geeignet, uns darüber Aufschluß zu geben. Wir lassen sehr fein gepulvertes, neutrales Calciumcarbonat (etwa Kreide) unter öfterem Umschütteln längere Zeit mit Wasser in Berührung, trennen das Ungelöste von der Flüssigkeit durch Filtration*) und finden nun durch Zurückwägen des trockenen, bereits anfänglich gewogenen Calciumcarbonats, daß sich keine merkliche Menge desselben gelöst hat.

Ganz anders aber, wenn wir denselben Versuch mit Kohlendioxyd enthaltendem Wasser wiederholen. Es geht umsomehr Calciumcarbonat in Lösung, je größer die vorhandene Menge Kohlendioxyd. Nun wissen wir aber bereits, daß das Wasser schon aus der Luft Kohlendioxyd aufzunehmen Gelegenheit hat, und noch größere Mengen davon nimmt es im Innern der Erde auf.

Es ist nun klar, daß es vermöge der Gegenwart dieses Stoffes, wo es im Innern der Erde mit Kalkstein (kohlensaurer Kalk), Magnesit (kohlensaures Magnesium), Dolomit (kohlensaures Calcium — kohlensaurem Magnesium) zusammentrifft, Calcium und Magnesium als Bicarbonate aufnehmen muß:

$$CO_2 + H_2O + CaCO_3 = Ca(HCO_3)_2.$$

*) Durchlaufenlassen durch poröses, ungeleimtes Papier, Filtrirpapier, welches die festen Theilchen nicht durchläßt.

Jenes Kohlendioxyd, welches die Umwandlung von neutralen Carbonaten in Bicarbonate bewirkt, und welches aus den entstandenen Bicarbonaten so leicht durch Kochen, ja selbst durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur abgeschieden wird, pflegt man auch die halbgebundene Kohlensäure des Wassers zu nennen, im Gegensatze zu jenem Antheile, der als gelöstes Gas im Wasser enthalten ist, der freien Kohlensäure.

Auf der Gegenwart von freier Kohlensäure beruht der erfrischende Geschmack des Wassers. Bei längerem Stehen entweicht dieses Kohlendioxyd, daher schmeckt gestandenes Wasser fad.

Manche Wässer enthalten vom Calciumbicarbonat so viel, daß infolge der Zersetzung desselben, sei es bei höherer oder gewöhnlicher Temperatur, sich mächtige Massen von neutralem Calciumcarbonat ausscheiden.

Die Bildung des Karlsbader Sprudelsteines, der Stalagmiten und Stalaktiten*) in den Tropfsteinhöhlen beruhen auf nichts Anderem.

Für häusliche und gewerbliche Zwecke ist der Gehalt des Wassers an Calcium- und Magnesiumverbindungen überhaupt, ferner die Frage, in welcher Form diese Verbindungen im Wasser enthalten sind, von großer Wichtigkeit.

Jedermann kennt die Unterscheidung zwischen hartem und weichem Wasser. Unter hartem versteht man solches, in welchem sich Hülsenfrüchte nicht weich kochen lassen und welches zum Waschen nicht tauglich ist, weil bei Zusatz von Seife eine schmierige, weißliche Ausscheidung stattfindet und das Schäumen erst nach Zusatz einer viel größeren Seifenmenge, als bei weichem Wasser nöthig wäre, eintritt.

Die chemische Analyse einer ungeheueren Zahl von natürlichen Wässern hat nun gezeigt, daß die harten Wässer sich gegenüber den weichen durch einen großen Reichthum an Calcium- und Magnesiumverbindungen, gleichgiltig, in welcher Form sie gelöst sind, auszeichnen. Es ist daher bei Wasseruntersuchungen die quantitative Bestimmung der Summe von Calcium- und Magnesiumoxyd üblich. Man pflegt das diesbezügliche Ergebniß der Analyse in sogenannten Härtegraden anzugeben, und zwar in deutschen, französischen und englischen. Unter einem deutschen Härtegrade versteht man die Gewichtsmenge von Calciumoxyd, welche den in 100.000 Theilen des Wassers vorhandenen Calcium- und Magnesiumverbindungen äquivalent ist. Wiewohl sie in vielen Fällen, namentlich bei Gegenwart einer relativ großen Menge von Magnesiumsalzen, ein bloß angenähertes Resultat liefert, ist von allen bisher vorgeschlagenen Härtebestimmungsmethoden wegen ihrer leichten und raschen Ausführbarkeit, hauptsächlich die von Clarke angegebene, allgemein in Gebrauch gekommen. Das Princip derselben beruht auf der Umsetzung

---

*) Die hängenden und stehenden, aus krystallinischem Calciumcarbonat bestehenden Tropfsteine.

von gelösten Calcium- und Magnesiumverbindungen mit Seife. Unter Seifen versteht man die palmitinsauren, stearinsauren und ölsauren Salze. *)

Nur die Alkalisalze, also Kalium- und Natriumseifen sind in Wasser löslich, alle anderen hingegen unlöslich. Wird daher eine Seifenlösung mit calcium- und magnesiumhältigem Wasser zusammengebracht, so scheiden sich unlösliche Kalk- und Magnesiaseifen aus, während gleichzeitig die Kalium- und Natriumsalze jener Säuren entstehen, die vorher an Calcium und Magnesium gebunden waren. Da das charakteristische Schäumen von Seifenwasser auf dem Vorhandensein von, wenn auch sehr geringen Mengen gelöster Seife beruht, so ist leicht einzusehen, daß bei allmählichem Zusatze von Seifenlösung zu natürlichen Wässern und bei jedesmaligem kräftigen Schütteln bei jedem Seifenzusatze der bekannte feinblasige und bloß langsam zusammenfallende Seifenschaum erst dann entstehen wird, wenn nicht nur alles Calcium und Magnesium sich in Form der zugehörigen Seifen ausgeschieden hat, sondern auch ein gewisser kleiner Ueberschuß an Kalium- oder Natriumseife hinzugefügt wurde. Die Clarke'sche Härtebestimmungsmethode mißt nun die Härte des Wassers vermittelst der Menge von Seifenlösung einer bestimmten Concentration, die nothwendig ist, um das Wasser nach dem Schütteln kräftig schäumen zu machen. 45 Kubikcentimeter der Clarke-schen Seifenlösung entsprechen 12 deutschen Härtegraden.

In exacter Weise kann die Härte eines Wassers nur dadurch bestimmt werden, daß man die Menge von Calciumoxyd und Magnesiumoxyd, die ein gemessenes Quantum des Wassers zu liefern imstande wäre, gewichtsanalytisch ermittelt nach Methoden, die wir seinerzeit bei Besprechung der Calcium- und Magnesiumverbindungen kennen lernen. Da man weiß, daß 40 Theile Magnesiumoxyd 56 Theilen Calciumoxyd äquivalent sind, kann man die gefundene Magnesia (MgO) auf Kalk (CaO) umrechnen. Die Summe dieses Antheiles von Kalk und des direct gefundenen, auf 100.000 Theile Wasser berechnet, gibt die Härte in deutschen Graden.

Wir haben aber dreierlei Arten von Härte zu unterscheiden: die Gesammthärte, die permanente oder bleibende Härte und die vorübergehende oder temporäre Härte.

Die Gesammthärte gibt die Härte des ungekochten, die permanente Härte die des gekochten Wassers an, und die vorübergehende Härte die Differenz zwischen beiden, d. h. die durch das Kochen bewirkte Härteabnahme. Nach dem früher Gesagten wird die Härte des Wassers durch Kochen um jene Menge Calciumoxyd abnehmen, welche dem, durch Zersetzung von Calcium- und Magnesiumbicarbonat entstandenen und infolge ihrer Unlöslichkeit ausgeschiedenen neutralen Carbonate diesen Metallen entspricht.

*) Diese drei Säuren bilden mit Glycerin den Hauptbestandtheil der thierischen und pflanzlichen Fette, und zwar die beiden ersten, der festen Fettarten, die Oelsäure der fetten Oele. Deshalb werden ja die Fette als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Seife verwendet.

Die bleibende Härte kann nur durch bei Kochhitze beständige, lösliche Calcium- und Magnesiumsalze bedingt sein, wie Calciumchlorid $CaCl_2$, Magnesiumchlorid $MgCl_2$, Magnesiumsulfat $MgSO_4$, Calciumsulfat oder Gyps $CaSO_4$.

Würde das Volum des Wassers beim Kochen erheblich abnehmen, dann müßte sich auch das nur in großen Mengen Wassers lösliche Calciumsulfat in dem Maße ausscheiden, als die Menge des Wassers unterhalb jenes Quantums sinkt, das zur Lösung des vorhandenen Gypses gerade nothwendig ist. Wir verstehen nun, daß sich in Dampfkesseln, in denen große Quantitäten Wasser verdampft werden, nicht bloß Calcium- und Magnesium-Carbonat, sondern auch Gyps, soweit er im Kesselspeisewasser vorhanden war, ausscheiden muß. Diese Ausscheidung in den Dampfkesseln wird gewöhnlich als Kesselstein bezeichnet. Durch Bildung eines harten, den Kesselwänden fest anhaftenden Kesselsteines wird der Dampfbetrieb nach mehrfacher Richtung gestört. Vorerst bedingt der Kesselstein als schlechter Wärmeleiter, wenn er sich in größeren Mengen angesetzt hat, einen Mehrverbrauch von Brennmaterial, weiterhin eine raschere Abnützung des Kesselbleches durch das Feuer und endlich, wenn er nicht bei Zeiten entfernt wird, die Gefahr einer Kesselexplosion. Befindet sich nämlich zwischen Kesselwand und Speisewasser eine starke Kesselsteinschichte, dann wird die dem Kesselbleche zugeführte Wärme nicht rasch genug auf das Wasser übertragen, die Kesselwand wird glühend und nützt sich infolge stärkerer Bildung von Eisenoxyduloxyd an der Außenseite rasch ab. Es kann unter solchen Umständen auch leicht vorkommen, daß infolge der ungleichen Ausdehnung des Kesselsteines und des Metalls durch die Wärme der erstere Sprünge bekommt, durch die das Wasser mit dem glühenden Eisen in Berührung kommen kann; es erfolgt momentan eine rapide, locale Dampfentwicklung, infolge dessen auch eine Drucksteigerung, welcher die in solchen Fällen durch äußerliches Abbrennen gewöhnlich auch dünner gewordenen Kesselwände nicht mehr widerstehen können, es tritt Explosion ein.

Eine der Hauptbedingungen für ungestörten Dampfkesselbetrieb bildet demnach die Verwendung eines solchen Wassers, welches entweder nur wenig oder zum Mindesten nicht harten und festhaftenden Kesselstein ausscheidet. Der Kesselstein wird aber um so härter, legt sich an den Kesselwänden um so fester an, je mehr Gyps das Wasser enthält. Der durch Carbonatabscheidung gebildete Kesselstein ist hingegen verhältnißmäßig locker und leicht zu entfernen.

Aus alledem folgt, daß bei Wässern, die zum Genusse oder zum Waschen dienen sollen, die Gesammthärte, bei Kesselspeisewässern aber neben dieser auch die bleibende Härte in Betracht kommt. Trinkwasser darf härter sein als Waschwasser. Man nimmt dafür als obere Grenze 20 deutsche Härtegrade an. Waschwasser und Kesselspeisewasser ist um so tauglicher, je weicher es ist.

In neuerer Zeit wird bei Untersuchung von Genußwässern mit Recht ein großes Gewicht auf den bacteriologischen Befund, d. h. auf die Menge

und Art der in denselben vegetirenden mikroskopischen Pilzarten gelegt, da sich gezeigt hat, daß das Wasser bei der Ausbreitung, namentlich von Cholera- und Typhusepidemien, eine große Rolle spielt, indem die diese Krankheiten hervorrufenden Pilzarten in das Wasser und aus diesem in den menschlichen Körper gelangen können. Auf diese Art von Untersuchung näher einzugehen, verbietet der hier gebotene Raum und muß darauf umsomehr verzichtet werden, als dies Sache einer eigenen Wissenschaft, der Bacteriologie ist.

Die Reinigung natürlicher Wässer. Destillation des Wassers. Die Darstellung von chemisch reinem Wasser aus dem natürlichen und die Erhaltung desselben in diesem Zustande ist durchaus keine so einfache Sache, wie es auf den ersten Blick scheinen möchte. Wird irgend ein natürliches Wasser destillirt, so werden sich im Destillate allerdings nichtflüchtige Verunreinigungen nicht mehr vorfinden, wohl aber Kohlensäure, Ammoniak und der flüchtige Theil der organischen Substanzen. Diese Art von Verunreinigung kann allerdings ausgeschlossen werden, indem man dem Wasser vor der Destillation übermangansaures Kalium zusetzt und überdies bloß die mittlere Hälfte des Destillates verwendet, das erst übergegangene Viertel aber verwirft und das letzte Viertel gar nicht abdestillirt.

Aber selbst bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln kann auf keinerlei Weise verhindert werden, daß das bereits destillirte Wasser die Bestandtheile der Luft wieder aufnimmt und falls es in anderen als Platin- oder Goldgefäßen aufbewahrt wird, auch durch das Material derselben verunreinigt wird. Jedes destillirte Wasser, das beispielsweise in Glasgefäßen längere Zeit gestanden hat, hinterläßt beim Verdampfen einen, wenn auch kleinen feuerbeständigen Rückstand, der nur aus dem Glase herstammt.

Figur 37 zeigt die Destillation von Wasser in ganz kleinem Maßstabe aus einer Glasretorte. B ist die Retorte, welche etwa zu $^2/_3$ mit dem zu destillirenden Wasser gefüllt wird, b b eine in den Hals der Retorte eingesetzte Glasröhre, die vermittelst der Korke a in eine weitere Röhre eingesetzt ist. Durch diese fließt bei d kaltes Wasser zu und bei o ab. Das Rohr b b wird demnach durch das die weite Röhre durchströmende Wasser kühl gehalten, der aus der Retorte kommende Wasserdampf verdichtet sich in demselben und tropft als flüssiges Wasser in das untergestellte Gefäß c, die sogenannte Vorlage. Eines ähnlichen Apparates kann man sich natürlich auch zum Destilliren anderer flüchtiger Substanzen bedienen. Der beschriebene Kühlapparat ist unter dem Namen Liebig'scher Kühler bekannt.

Figur 41 und 42 zeigen andere Formen des Liebig'schen Kühlers. Der mit dem Schlangenrohre versehene Apparat wird zur Destillation von sehr leicht flüchtigen Substanzen verwendet, da hier infolge der schraubenförmigen Windungen des Kühlrohres die gekühlte Strecke viel länger, die Kühlung wirksamer ist.

Zur Destillation von größeren Wassermengen benützt man kupferne Retorten oder »Destillirblasen« mit aufschraubbarem, entweder verzinntem

oder ganz aus Zinn gefertigtem Helme und metallenem Kühlapparat, dessen Kühlrohr gleichfalls entweder verzinnt oder aus Zinn hergestellt ist. Aus

Fig. 40.

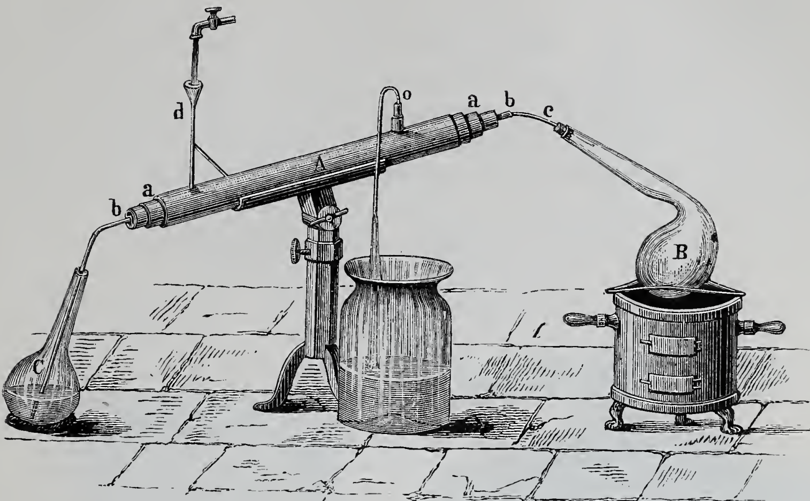


Fig. 41.

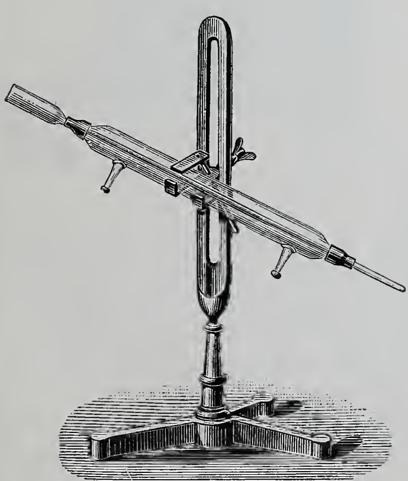
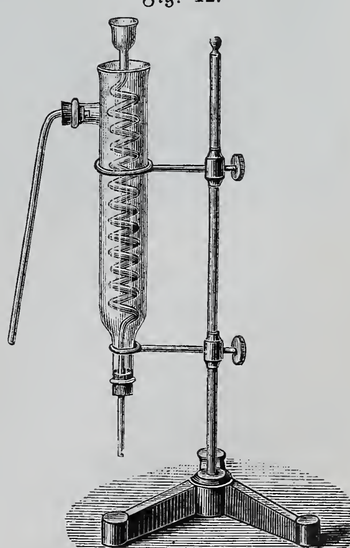


Fig. 42.

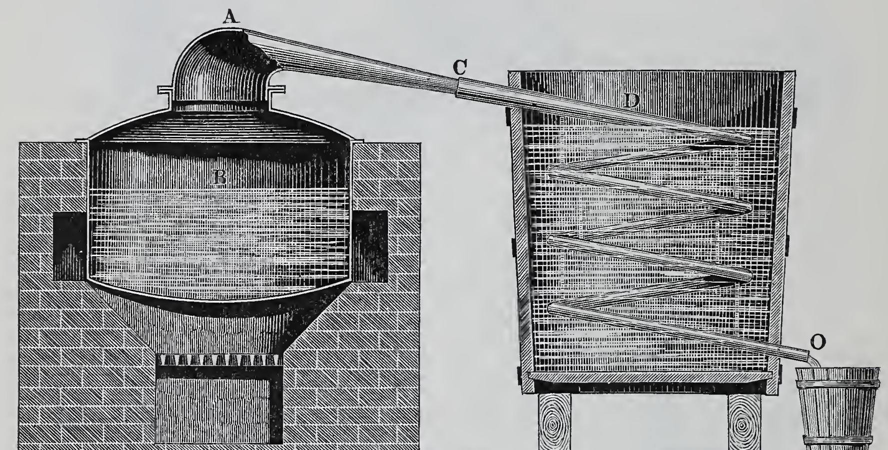


nebenstehender Zeichnung (Fig. 43) ist die Construction eines solchen größeren Destillirapparates ersichtlich.

Reinigung von Kesselspeisewasser. Bei einem halbwegs ins Große gehenden Verbrauche von Wasser kann an die immerhin kostspielige Destillation nicht gedacht werden. Man beschränkt sich in solchen Fällen darauf, gerade jene Substanzen zu entfernen, die dem beabsichtigten Zwecke hinderlich sind. Das zur Speisung von Dampfkesseln dienende Wasser soll, wie wir gesehen haben, möglichst wenig von solchen Verunreinigungen enthalten, die zur Bildung von Kesselstein beitragen können, namentlich aber keinen Gyps. Gypshältiges Wasser wird bereits durch Zusatz von Chlorbaryum $BaCl_2$ bedeutend verbessert, indem dieses sich mit dem Calciumsulfat zu vollkommen unlöslichem Baryumsulfat $BaSO_4$ und zu sehr leicht löslichem Chlorcalcium umsetzt.

$$CaSO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + CaCl_2.$$

Fig. 43.



Das ausgeschiedene Baryumsulfat läßt man in hohen eisernen Cylindern sich absetzen, um das so geklärte Wasser dem Kessel zuzuführen. Die Menge des Baryumchlorids muß der durch Analyse ermittelten Menge von Gyps, d. i. also beiläufig der permanenten Härte, äquivalent sein. Für je 14 Grade permanenter Härte sind 61 Gewichtstheile festen Chlorbaryums, in Wasser gelöst, zuzusetzen.

Das Chlorbaryum macht bloß den Gyps unschädlich, indem es ihn in eine andere lösliche Calciumverbindung überführt. Es lassen sich aber auch die Bicarbonate des Calciums und Magnesiums durch Zusatz von Aetznatron in entsprechender Menge als neutrale Carbonate zur Ausscheidung bringen.

$$Ca(HCO_3)_2 + 2\,NaOH = CaCO_3 + Na_2CO_3 + 2\,H_2O.$$

Eine andere Methode der Reinigung besteht in dem Zusatze von Natriumcarbonat und Aetznatron. Das erstere wirkt wieder im Sinne der

oben gegebenen Gleichung; das letztere soll hauptsächlich den Gyps in Calciumcarbonat überführen.

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4.$$

Reinigung von Trinkwasser. Da das zum Genuß bestimmte Wasser nicht bloß keine schädlichen Bestandtheile enthalten, sondern auch appetitlich aussehen soll, muß dafür gesorgt werden, daß es durch Beseitigung von etwa darin schwebenden festen Partickelchen vollkommen klar und durchsichtig wird, falls es dies nicht schon von Haus aus war. Dies zu erreichen, wird das Wasser, bevor es in die Sammelreservoirs gelangt, filtrirt. Diese Filtration, in entsprechender Weise durchgeführt, entfernt aber nicht bloß die trübenden Partickelchen, sondern auch gelöste Substanzen, und gerade diejenigen, welche man im Trinkwasser nicht duldet. Eine vorzügliche Wirkung übt in dieser Richtung die Pflanzenkohle aus. Bei weitem weniger wirksam ist Sand und Kies. Für Wasserfiltration im Großen, wie sie bei der Wasserversorgung von Städten durchgeführt wird, bedient man sich der Sandfilter. Bei der Filtration von kleinen Wassermengen für den Hausgebrauch verwendet man entweder bloß Kohle- oder combinirte Kohle- und Sandfilter, wohl auch Sand- und Zeugfilter.

Um die Construction einer großen Filtriranstalt zu veranschaulichen, mögen ganz kurz die Einrichtungen einer Londoner Wasserversorgungs-Gesellschaft beschrieben werden. Das Wasser bleibt $1\frac{1}{2}$ Tage im Reservoir stehen und wird aus diesem durch Pumpen in die Sammler gehoben, große, von aufgeworfenen Erdbänken umgebene, 7 bis 15 Fuß tiefe Behälter von mehreren Ackern Oberfläche. Solcher Sammler sind gewöhnlich mehrere vorhanden, die alternirend benützt werden. Von da fließt das Wasser durch die Filtrirbeete, die eine Oberfläche von 300 bis 900 Quadratmeter besitzen. Ihr Boden ist von einer Backsteinconstruction, die eine Art Sieb darstellt, in einer Höhe von $\frac{1}{3}$ Meter überspannt. Das Sieb wird von einer großen Zahl kleiner Pfeiler getragen; darüber befindet sich nun das eigentliche Filter, und zwar zu unterst $\frac{1}{3}$ Meter hoch Steine von Faustgröße und darüber $\frac{1}{4}$ Meter hoch grober, gesiebter Kies, ferner eine $\frac{1}{4}$ Meter starke Schichte feineren Kieses, 2 bis 3 Centimeter hoch feiner Gartenkies, 5 Centimeter hoch gewaschener Flußsand.

Immer sind mehrere Filtrirbeete vorhanden, da jedes einzelne nach mehrmonatlichem Gebrauche unwirksam wird und darum gereinigt werden muß. Diese Filtrationsmethode hat den Nachtheil, daß das trübe Wasser den größten Theil seiner Unreinigkeiten schon in den feinkörnigen Schichten, die zu oberst liegen, absetzt und die untenliegenden Schichten fast überflüssig sind.

Bei den sogenannten Gravitationswasserwerken ist dieser Uebelstand behoben. Hier sind gewöhnlich (Fig. 44) drei Filter terrassenförmig übereinander angebracht, a, b, c, und a′ b′ c′. a und a′ die höchstgelegenen, sind mit eigroßen Kiesstücken, die nächstniedrigen b b′ mit erbsengroßem Kies und

die tiefsten Filtrirbeete c c' mit Sand gefüllt. e e' sind die Becken für das filtrirte Wasser. Zwischen einem Filtrirbeete und dem nächstniedrigen sind gemauerte Räume angebracht, in welche das Wasser durch eine Schleuse aus

Fig. 44.

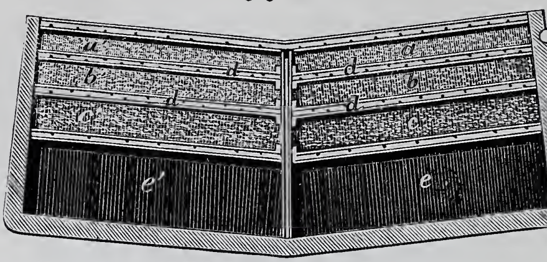
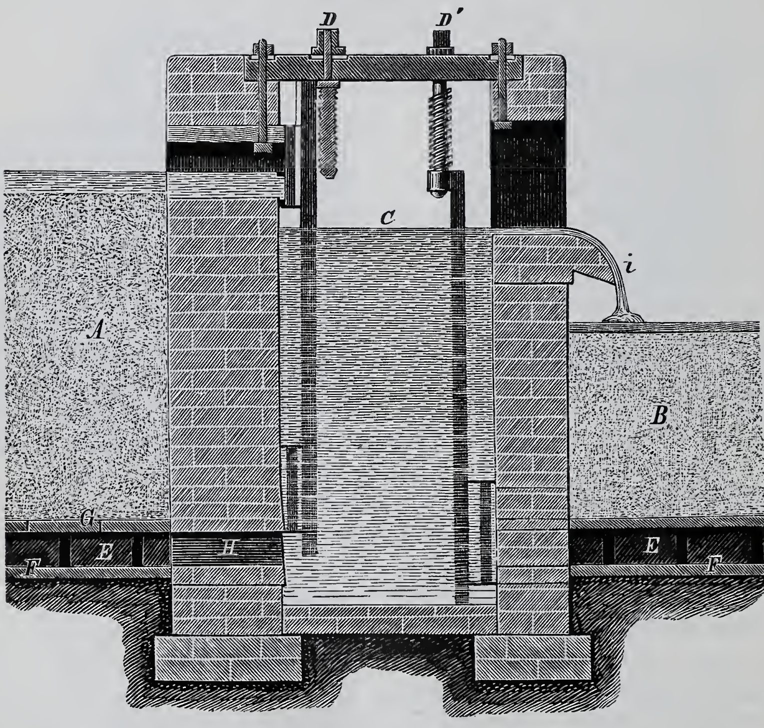


Fig. 45.



dem höher gelegenen Filter, bereits filtrirt, einfließt, um durch i (Fig. 45) auf die nächsttiefer gelegene Filtrirschichte zu fließen. Das durch den Kies hindurchgegangene Wasser gelangt durch den durchbrochenen Boden G, der von den, auf dem Cementboden F ruhenden Mäuerchen E getragen wird, um von da weiter durch H zu fließen.

Figur 44 zeigt den Grundriß einer Gravitations-Filtriranstalt, Figur 45 den Querschnitt des zwischen zwei Filtern befindlichen Raumes sammt dem angrenzenden höheren und tieferen Filter. Solche Gravitationsfilter lassen sich indes nur bei hügeligem Terrain anbringen.

Für Hausfilter, von denen eine große Zahl von Constructionen besteht, wird Pflanzenkohle, mitunter Torfkohle, manchmal in Combination mit Sand, Wolle, Flanell u. dgl. verwendet. Man trifft häufig Filter aus Steinzeug, deren Hohlraum durch eine Zwischenwand in zwei Hälften ge-

Fig. 46.

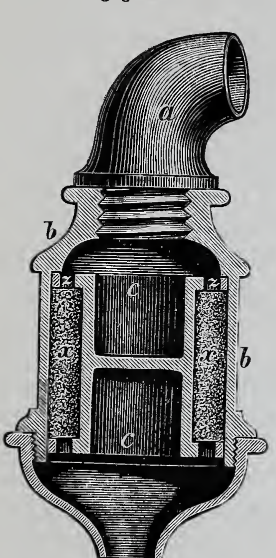
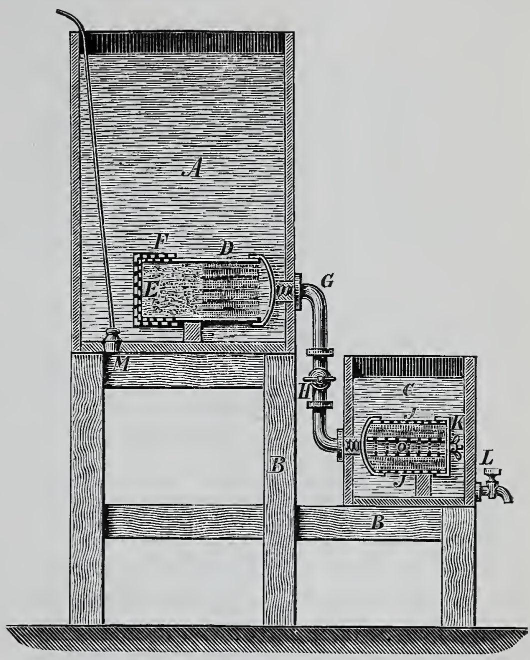


Fig. 47.



theilt ist, die bloß durch eine röhrenförmige Communication im untersten Theile der Scheidewand mit einander zusammenhängen. In dieser Röhre befindet sich die filtrirende Kohlenschichte.

In Figur 46 ist eine andere Construction dargestellt. Der Metallcylinder b b kann an der Mündung einer Brunnenröhre angeschraubt werden. Darin befindet sich ein zweiter Metallcylinder c, in der Mitte durch eine Horizontalwand getheilt und in seinen Flanschen oben und unten bei z mit vielen Löchern versehen. Zwischen den beiden Cylindern befindet sich die filtrirende Schichte.

In Figur 47 sehen wir Fonvielle's Filterconstruction. A und B sind zwei Holzbehälter, deren Böden $^{1}/_{2}$ Meter übereinander stehen. G ist eine Kupferröhre von 5 Centimeter Weite mit dem Hahne H, welche die

beiden Behälter mit einander verbindet. D ist das Vorfilter, ein Cylinder aus verzinktem Eisenblech, 53 Centimeter lang, 20 Centimeter weit; nächst dem an das Rohr G angeschraubten Halse dieses Cylinders befindet sich eine Siebplatte von gleichem Durchmesser wie der Hals. Vor dem Anschrauben wird er zunächst dem Halse mit etwas grobem Kies, dann mit 1 Kilogramm gewaschener Flockwolle bis zu einer Höhe von 20 Centimeter und der Rest mit einem Gemenge aus Kies und Kohlekörnern, die 1 Millimeter groß sind, gefüllt. Nach der Füllung wird der durchlöcherte Deckel E aufgesetzt und über diesen und den hinteren Theil des Cylinders eine Binsenkappe F geschoben. Die Löcher sind 3 Millimeter weit und 16 Millimeter von einander entfernt. Das zweite cylindrische Filter J ist 30 Centimeter lang, 20 Centimeter weit und enthält den engeren Cylinder O. J und O sind rückwärts zusammengelöthet. O wird an das Kupferrohr G geschraubt und vermittelst der Schraube K der Deckel an den Cylinder J angepreßt. Beide Cylinder sind mit 3 Millimeter weiten Löchern versehen, die bei O näher aneinander liegen als bei J. Der Zwischenraum zwischen O und J ist mit Wolle von möglichst guter Beschaffenheit ausgefüllt.

Bei der Trinkwasserfrage handelt es sich indes nicht bloß darum, die vorhandenen Verunreinigungen aus dem Wasser zu entfernen, sondern auch darum, die Verunreinigungen von Wasserläufen, auf deren Benützung man angewiesen ist, wirksam zu verhindern, d. h. die in menschlichen Wohnorten und gewerblichen Anstalten sich ansammelnden Abfallstoffe nicht in das Wasser gelangen zu lassen. In vielen Städten wird dies durch die sogenannten Rieselfelder erreicht. Dies sind ausgedehnte, mit Gras oder anderen Futter- und Nutzpflanzen bewachsenen Flächen, die vom Canalwasser, das alle die Abfallstoffe mit sich führt, überrieselt werden. Die Ackerkrume (Humus) besitzt in eminentem Grade die Fähigkeit, organische Substanzen und auch andere, wie phosphorsaure Salze, Nitrate, Sulfate, festzuhalten und so dem Wasser zu entziehen. Nebenbei findet, wie neuere Untersuchungen gezeigt haben, auch im bedeutenden Umfange eine Oxydation der organischen Substanz durch den Sauerstoff der Luft statt, vermittelt durch den Vegetationsproceß mikroskopischer Pilzarten. Das mit Abfallstoffen beladene Canalwasser fließt daher von den Rieselfeldern ohne dieselben ab und kann in den nächsten Wasserlauf einfließen, ohne ihn zu verunreinigen. Die Abfallstoffe selbst haben aber, indem sie die Rieselfelder düngen, eine nutzbringende Verwendung gefunden.

Die natürliche Selbstreinigung inficirter Wässer. Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, daß die Menge der organischen Verunreinigungen, die aus einer Ansiedelung in das Wasser gelangt sind, umsomehr abnimmt, je weiter sich der Wasserlauf von jener entfernt. In genügender Entfernung vom Infectionsorte sind die verunreinigenden Substanzen überhaupt nicht mehr aufzufinden. Man nimmt an, und es ist dies zum Theil auch bewiesen, daß die organische Substanz durch den Sauerstoff

der Luft zu Wasser und Kohlendioxyd oxydirt worden ist, und hat, wie bereits flüchtig erwähnt, mikroskopische, organisirte Wesen als Träger dieses Oxydationsprocesses erkannt.

Reinigung des Meerwassers durch Destillation. Bei der großen Menge löslicher Salze im Meerwasser, etwa 330 bis 350 Theile in 10.000 Theilen, und bei dem Umstande, daß Natriumchlorid NaCl (250 bis 270 Theile in 10.000) sowie Magnesiumchlorid, Magnesiumbromid, Magnesiumsulfat (zusammen 50 bis 55 Theile in 10.000) die Hauptbestandtheile der Beimengungen desselben bilden, ist von vorneherein kaum zu erwarten, daß die Filtration dasselbe zum Trinken geeignet machen könnte. Gerade den genannten Salzen gegenüber besitzen die in Betracht kommenden Filtermaterialien keine nennenswerte Wirkung. Man hat daher, um die Schiffe mit frischem Trinkwasser zu versehen, mit Recht zur Destillation des Meerwassers gegriffen. Die beigegebene Zeichnung stellt den Destillirapparat von Gallé und Mazeline dar. Figur 48 ist die obere Ansicht, Figur 49 ein Querschnitt nach der Linie 1—2, Figur 50 ein Querschnitt nach der Linie 3—4 in Figur 48. A ein mit Meerwasser immer gefüllt gehaltener Kessel, A' Kochgeschirre, in die Deckplatte des Kessels eingesetzt, B Feuerraum, E Esse, mit welcher B und C durch die Röhren a und b b in Verbindung stehen. C ein Nebenofen mit dem Topfe C' für sich allein oder mit B zugleich heizbar, D der zugehörige Feuerraum. Canal a wird, wenn C nicht geheizt werden soll, verschlossen. Der Dampf in A geht nach Erwärmung der Töpfe durch f nach F in Figur 48. F ist der Kühlapparat (Fig. 49), g das Condensationsrohr für die Dämpfe, H eine Saug- und Druckpumpe, deren Saugröhre h ins Meer reicht, während die Steigröhre G immer kaltes Wasser in das Kühlgefäß F treibt. J stellt eine Luftpumpe dar, deren Kolben k an dem Hebel j mit der Kolbenstange h der Druckpumpe hängend, zugleich mit ihr bewegt wird. l l' Saugventile, welche durch den Canal n und die senkrechte Röhre p Luft ansaugen, die durch die Ventile m, m' wieder austritt, wenn der Kolben k bewegt wird. Das Röhrchen p steht mit dem Schlangenrohr g in Verbindung und die durch p n und l e l' angesogene Luft strömt aus e bei d in das Füllrohr und bleibt mit dem condensirten Wasser auf dem ganzen Wege in Berührung, so daß dies viel Luft aufnehmen kann. Das Wasser gelangt aus g nach o, eine unter dem Kühlfasse horizontal geführte Spiralröhre, auf ihrer unteren Seite mit Löchern versehen, aus welcher das Wasser in kleinen Tropfen ausfließt und auf den Siebdeckel d eines aus Sand und Kohle bestehenden Filters fällt, um schließlich durch den Hahn r abgelassen zu werden.

Das Süßwasser, das, bei Mangel eines Destillirapparates, vom Schiffe auf seine Reise mitgenommen werden muß, verdirbt um so leichter, je mehr organische Materie es enthält. Die Meinung, als ob die Fäulniß eines an Mikroorganismen reichen Wassers rasch zu Ende gehe, das Wasser sich nach deren Beendigung in Fässern leichter halte als anfangs rein ge-

wesenes, welche in den betreffenden Kreisen circulirt haben soll, ist vollständig irrig. Es wird vielfach geglaubt, daß das Wasser sich in eisernen Gefäßen besser conservire als in hölzernen, so daß sich die Anlage großer,

Fig. 48.

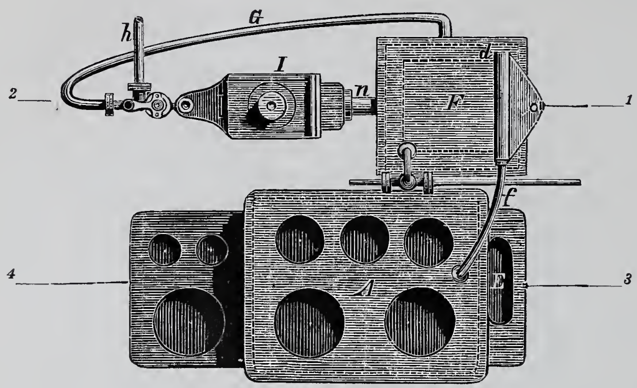


Fig. 49.

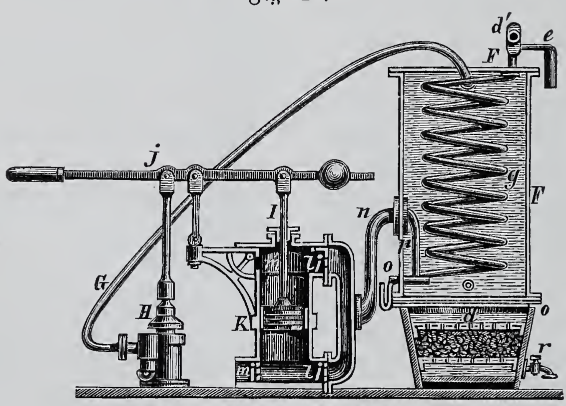
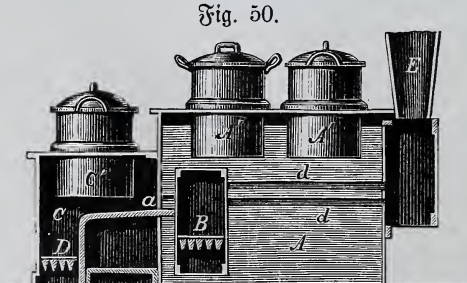


Fig. 50.



eiserner Behälter an Stelle der früher verwendeten Fässer allgemein eingebürgert hat.

Mineralwässer werden solche Wässer genannt, die sich durch entweder auffallend großen Gehalt irgend einer der Substanzen, welche spurenweise schon im gewöhnlichen Wasser vorkommen, oder durch das Vorhandensein bestimmter, in merklicher Menge selten auftretender Verbindungen, wie z. B. Jodverbindungen, Bromverbindungen, arsenige Säure u. dgl. auszeichnen. Sie können entweder heiß oder kalt ihrer Quelle entspringen. Die ersteren werden Thermen genannt; sie zerfallen in verschiedene Kategorien, in Säuerlinge, alkalische Wässer und alkalisch-salinische. In den Säuerlingen tritt ihr besonders großer Gehalt an freier Kohlensäure in den Vordergrund. Alkalische Wässer enthalten größere Mengen an doppeltkohlensaurem Natrium $NaHCO_3$, in den salinischen sind hauptsächlich andere Salze enthalten, wie: Glaubersalz oder schwefelsaures Natrium Na_2SO_4 im Marienbader Wasser, Bittersalz in den Bitterwässern, Brom- und Jod-Verbindungen in den Brom- und Jodwässern (Hall). Alkalisch-salinische Wässer enthalten ziemlich gleiche Mengen von kohlensaurem und schwefelsaurem Natrium oder Kochsalz (Karlsbad, Teplitz). Stahl- und Eisenwässer verdanken ihren Eisengehalt dem Ferrobicarbonat oder doppeltkohlensaurem Eisen $Fe(HCO_3)_2$. In Schwefelwässern ist zum Theile Schwefelwasserstoff, zum Theile Schwefelnatrium und Schwefelkalium enthalten. Soolwässer oder Salzsoolen führen hauptsächlich Kochsalz. Es ist nicht uninteressant zu wissen, daß einige Elemente, gerade in den Mineralwässern neu entdeckt wurden, so die Metalle Rubidium und Cäsium im Dürkheimer Soolwasser.

Sobald die Zusammensetzung eines natürlichen Mineralwassers durch die Analyse bekannt geworden, ist es ein Leichtes, dasselbe künstlich darzustellen. Das erste künstliche Mineralwasser war das Selterserwasser oder Sodawasser, welches ursprünglich in seiner Zusammenstellung dem Wasser von Selters nachgebildet, neben Soda oder kohlensaurem Natrium, unter Druck eingepreßtes Kohlendioxyd enthielt. Das neutrale Natriumcarbonat wird durch das Kohlendioxyd in saures Natriumcarbonat umgewandelt.

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2\,NaHCO_3.$$

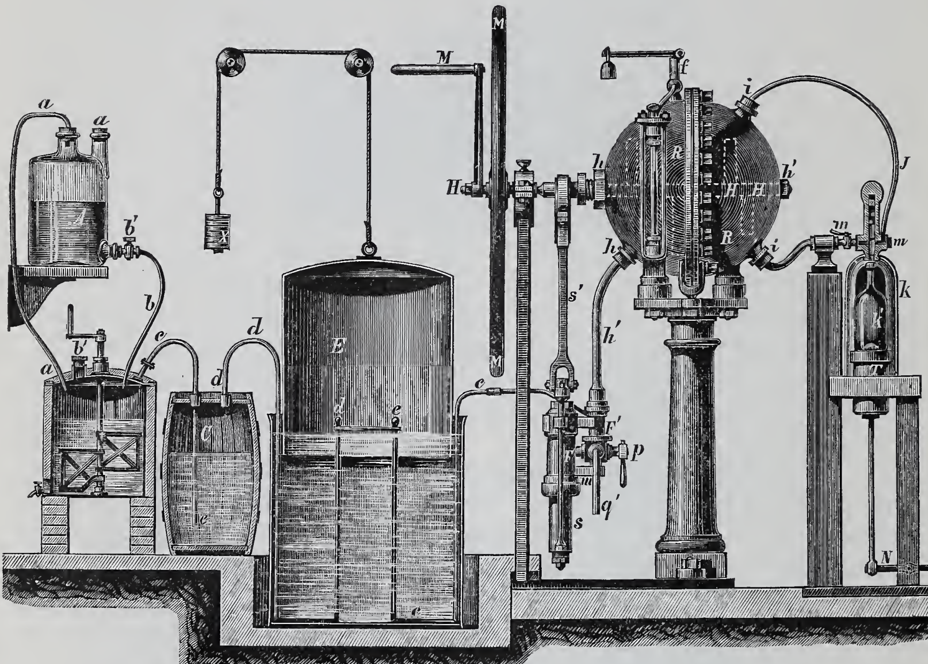
Der Zusatz von Soda wird jetzt unterlassen, so daß die jetzigen »Sodawässer« diesen Namen eigentlich nicht verdienen, sondern richtiger bloß als kohlensaure Wässer zu bezeichnen wären.

Die Erzeugung anderer künstlicher Mineralwässer hat unter den Aerzten und dem Publicum keinen besonderen Anklang gefunden, da fast allgemein die Meinung verbreitet ist, daß ein solches, einem natürlichen Wasser auch auf das sorgfältigste in seiner Zusammensetzung nachgebildet, doch nicht dieselbe Heilwirkung besitze wie das von der Natur gebotene. Es mag dahingestellt bleiben, inwieferne diese Meinung, die das materielle Interesse weiter Kreise berührt, begründet ist oder nicht.

Die Analyse der Wässer ist nicht bloß vom hygienischen und medicinischen Standpunkte aus und im Interesse gewisser gewerblicher Betriebe, sondern auch für die Kenntniß des Erdinneren von großer Bedeutung. Die in dem Wasser enthaltenen Substanzen geben mitunter wertvolle Aufschlüsse bezüglich der Art und Zusammensetzung der geologischen Formationen, die das Wasser passirt hat.

Darstellung des kohlensauren Wassers. In Figur 51 sehen wir die in den Fabriken übliche Construction eines ursprünglich von Brahma

Fig. 51.



angegebenen Apparates zur Erzeugung von kohlensaurem Wasser. Aus dem Reservoir A fließt verdünnte Schwefelsäure in den Entwickler oder Generator B durch das Rohr b. Die verschließbaren Oeffnungen a' und b' dienen zum Nachfüllen, erstere der verdünnten Schwefelsäure, letztere eines Gemisches von Magnesitpulver und Wasser, welche beide, durch den in B befindlichen Rührer in innige Mischung gebracht, das Kohlendioxyd entwickeln.

$$MgCO_3 + H_2SO_4 = MgSO_4 + CO_2 + H_2O.$$

Das Rohr a führt die aus B durch das Zufließen von Säure verdrängte Luft nach A, um ein ungestörtes Zufließen von Säure zu ermöglichen. Der Generator ist aus Gußeisen gefertigt und innen mit Blei gefüttert.

Das Rohr c führt in das Waschgefäß C, das theilweise mit Wasser gefüllt ist, von hier gelangt das Gas d in den Gasometer E, wird von hier nach der Saug- und Druckpumpe F geführt, um durch diese in das Mischgefäß R, aus innen verzinntem Kupfer bestehend, gepreßt zu werden. In diesem befindet sich das mit Kohlensäure zu imprägnirende Wasser, welches durch den Rührer H, der mit der Pumpe F durch dasselbe Schwungrad MM in Bewegung gesetzt wird. Durch J fließt das imprägnirte Wasser in den Flaschenfüllapparat, in welchem die Flasche K' vermittelst des cylindrischen Klotzes D und des Trittes N gegen die Mündung m und einen dort befindlichen Kautschukring gedrückt wird; senkrecht über ihr, in dem Raume w,

Fig. 52.

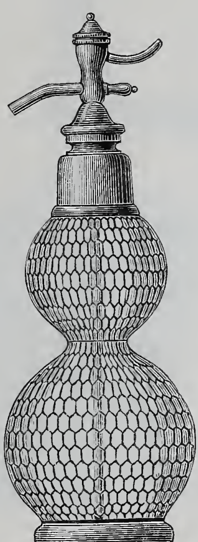


Fig. 53.



steckt bereits ein Kork, der, sobald der Hahn m geschlossen ist, vermittelst eines Hebels in die Flasche gedrückt wird.

Zur Herstellung von kohlensaurem Wasser im Kleinen wird jetzt allgemein der in Figuren 52, 53, 54, 55 dargestellte Apparat von Févre benützt. Er besteht aus dem Generator A (Fig. 54) und dem Raume B, worin die Sättigung des Wassers vor sich geht. B wird mittelst eines Trichters mit Wasser gefüllt, während A mit doppeltkohlensaurem Natrium und groben Weinsteinstücken (im Verhältnisse von 4:3 Theilen) beschickt wird. Nachdem der Apparat gefüllt ist, wird der Zinkpfropf und das Steigrohr (Fig. 55) aufgeschraubt und nun der Apparat so geneigt, daß aus B durch C nach A Flüssigkeit ausläuft, die dort befindlichen Materialien lösen und die Kohlensäureentwicklung hervorrufen kann. Das entwickelte Gas gelangt von

C nach B und wird, namentlich beim Schütteln des Apparates, vom Wasser aufgenommen. Soll die Flüssigkeit durch das Steigrohr auslaufen, so wird auf den Knopf oder Hebel des oberen Verschlusses gedrückt. Die Apparate sind der Sicherheit halber mit verzinntem Eisendraht übersponnen. Die Construction des Verschlusses gleicht der der gewöhnlichen Sodawasser-Syphons, sie ist in Figur 55 veranschaulicht. Durch die Spiralfeder wird in ruhendem Zustande das mit einem Kautschukring versehene Stück V gegen die darüber befindliche Röhre gedrückt. Ueber der Erweiterung e, von der seitlich das

Fig. 54.

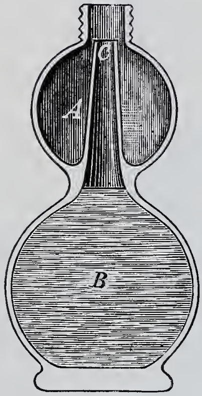
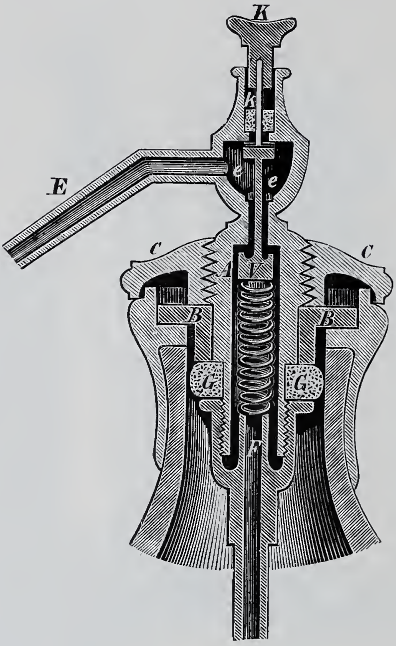


Fig. 55.

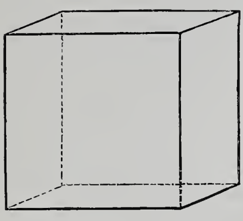


Abflußrohr E liegt, ist ein ähnlicher, oben mit Kautschuk belegter Zapfen angebracht, der gegen die flache Decke von e gedrückt wird. Die Stange, an welcher beide Zapfen sitzen, geht durch eine Kautschukdichtung und mündet in den Knopf K, durch dessen Niederdrücken der Ausfluß des unter Druck stehenden Wassers bewirkt wird.

Physikalische Eigenschaften des Wassers. Wie sehr viele andere Körper, kommt das Wasser, je nach der Temperatur, der es ausgesetzt ist, in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustande vor. Bei 0° erstarrt das Wasser bekanntlich zu Eis. Dieses tritt unter günstigen Umständen in regelmäßigen, von ebenen Flächen begrenzten Formen, d. i. in Krystallen auf.

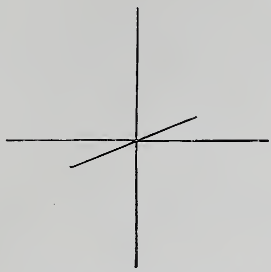
Es dürfte hier am Platze sein, wenigstens in den allgemeinsten Grundzügen, die Lehre von den verschiedenen Krystallformen zu skizziren.

Fig. 56.



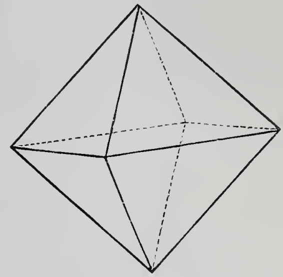
Würfel.

Fig. 57.



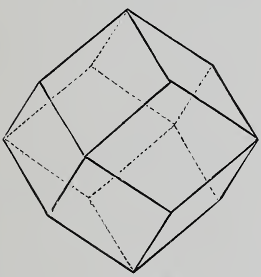
Axen des regulären Systems.

Fig. 58.



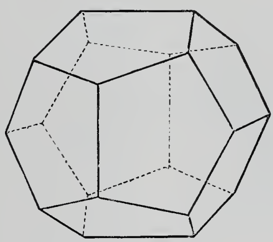
Octaëder.

Fig. 59.



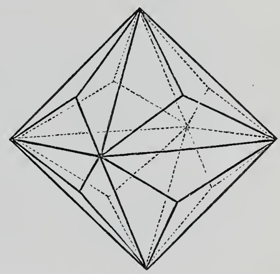
Rhombendodekaëder.

Fig. 60.



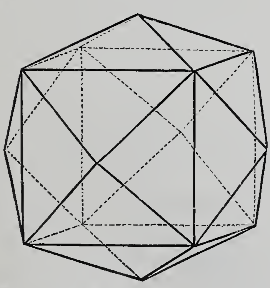
Pentagonaldodekaëder.

Fig. 61.



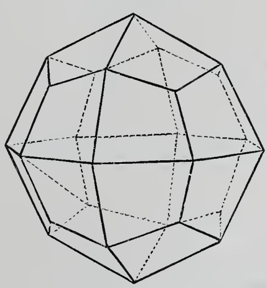
Tryakisoctaëder, Pyramidenoctaëder.

Fig. 62.



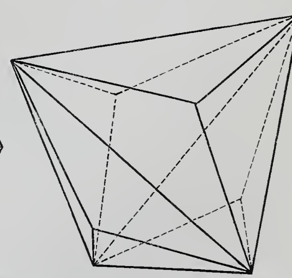
Tetrakishexaëder, Pyramidenwürfel.

Fig. 63.



Ikositetraëder.

Fig. 64.

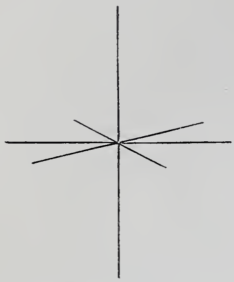


Tryakistetraëder od. Dreimalvierflächner.

Man nennt jene Richtungen, nach welchen die Krystalle symmetrisch ausgebildet sind, die Axen derselben. Je nach der gegenseitigen Neigung und Länge dieser Axen unterscheidet man 6 Krystallsysteme:

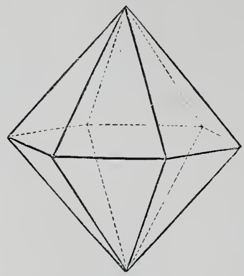
1. Das reguläre System, dessen Grundform der gleichseitige Würfel (Fig. 56) ist. Figur 56—64. Die Zahl der Axen beträgt hier 3, sie sind gleich lang und stehen senkrecht

Fig. 65.



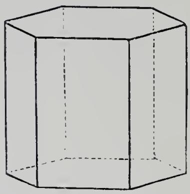
Axen des hexagonalen Systems.

Fig. 66.



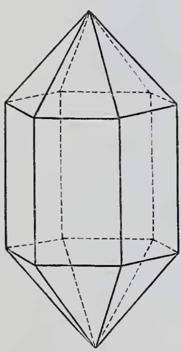
Hexagonale Doppelpyramide.

Fig. 67.



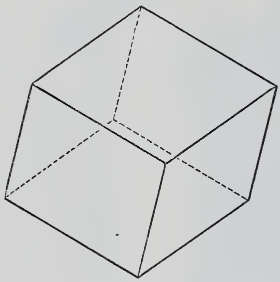
Hexagonales Prisma.

Fig. 68.



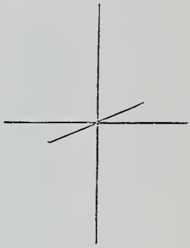
Combination von hexagonaler Pyramide und Prisma.

Fig. 69.



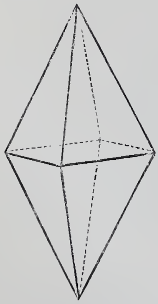
Rhomboëder.

Fig. 70.



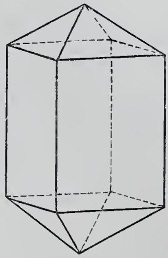
Axen des rhombischen Systems.

Fig. 71.



Rhombische Doppelpyramide.

Fig. 72.



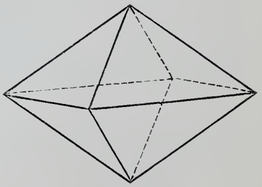
Combination von rhombischer Pyramide und Prisma.

Fig. 73.



Axen des quadratischen Systems.

Fig. 74.

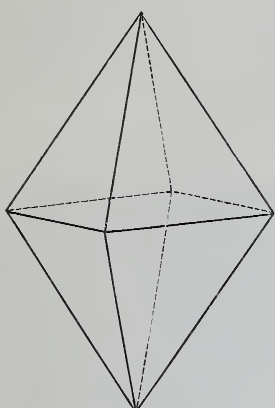


Quadratische Pyramide.

auf einander (Fig. 57). Figur 58 das Octaëder (Achtflächner), Figur 59 das Rhombendodekaëder, Figur 60 das Pentagonaldodekaëder, Figur 61 das Triakisoctaëder (Dreimalachtflächner) Figur 62 das Tetrakishexaëder (Viermalsechsflächner), Figur 63 das Ikositetraëder (Vierundzwanzigflächner), Figur 64 Triakistetraëder (Dreimalvierflächner) u. s. w. sind aus der Grundform abgeleitete Krystallkörper des regulären Systems.

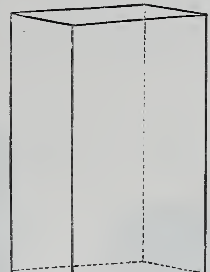
2. Das hexagonale System mit 4 Axen (Fig. 65—69), von denen 3, in einer Ebene, symmetrisch vertheilt, gleich lang sind, während die 4., von anderer Länge, senkrecht auf ihnen steht. Die Grundform (Fig. 66) ist die sechsseitige Doppelpyramide; Figur 67 das hexagonale Prisma, Figur 68 die Combination von Pyramide und Prisma,

Fig. 75.



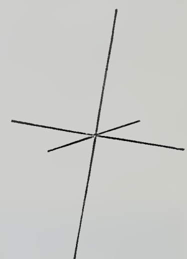
Quadratische Doppelpyramide.

Fig. 76.



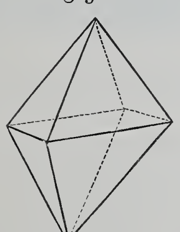
Quadratisches Prisma.

Fig. 77.



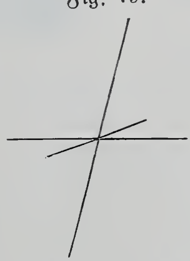
Axen des monoklinen Systems.

Fig. 78.



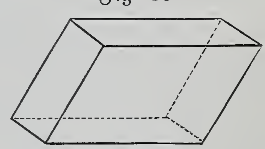
Monokline Doppelpyramide.

Fig. 79.



Axen des triklinen Systems.

Fig. 80.



Triklines Prisma.

Figur 69 das Rhomboëder, lassen sich wie noch andere Formen aus dieser Grundform ableiten.

3. Das rhombische System mit 3 ungleich langen Axen (Fig. 70), die sämmtlich senkrecht auf einanderstehen. Grundform: die rhombische Doppelpyramide (Fig. 71); die Combination vom rhombischen Prisma und rhombischer Pyramide (Fig. 72) gehören neben complicirteren Formen demselben Systeme an.

4. Das quadratische System mit 3 Axen (Fig. 73), von denen 2 gleichlange auf einander senkrecht stehen, die 3. von verschiedener Länge, lothrecht gerichtet, ist gegen die durch die gleichlangen Axen gelegte Ebene. Die Grundform dieses Systems ist die quadratische Doppelpyramide (Fig. 74 und 75). Figur 76 das quadratische Prisma

und die Combination beider mögen noch als einfachere Formen des quadratischen Systems angeführt sein.

5. Das monokline System mit 3 ungleich langen Axen (Fig. 77), von denen bloß je 2 und 2 auf einander senkrecht stehen. Die Grundform ist die monokline Doppelpyramide (Fig. 78).

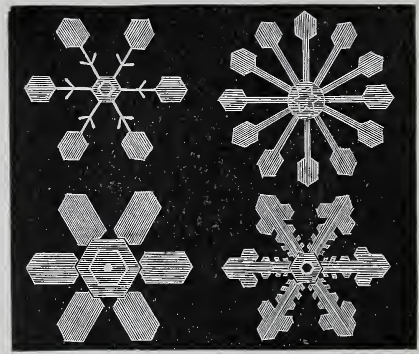
6. Das trikline System mit 3 ungleich langen Axen (Fig. 79), von denen keine auf der anderen senkrecht steht. Figur 80 stellt eine der einfacheren Formen dieses Systems dar: das trikline Prisma. Die Formen dieses Systems sind im allgemeinen sehr verwickelt, so daß es zu weit führen würde, auf dieselben einzugehen.

Sehr schöne Eiskrystalle sieht man vermittelst der Loupe in den Schneeflocken. Aus ihrer untenstehend abgebildeten Form ist der hexagonale Charakter ohne weiteres zu erkennen (Fig. 81, 82). Sie bestehen aus Krystallen, die um einen Krystall in Richtung der drei Nebenaxen so an einander gewachsen sind, daß regelmäßige sechseckige Sterne entstehen.

Fig. 81.



Fig. 82.



Das Eis wie auch das reine flüssige Wasser sind in dicken Schichten deutlich blau gefärbt.

Das Wasser läßt sich durch künstliche Temperaturerniedrigung auch in der wärmeren Jahreszeit zum Gefrieren bringen. Die Mittel, die uns hierzu zu Gebote stehen, beruhen zum Theile darauf, daß bei der Auflösung gewisser leichtlöslicher Substanzen in Wasser merkliche Abkühlung eintritt, mitunter in dem Maße, daß die Temperatur der gebildeten Lösung beträchtlich unter 0° sinkt.

Wird in eine derartige »Kältemischung« ein mit Wasser gefülltes dünnwandiges Metallgefäß eingestellt, so tritt in diesem sehr bald Eisbildung ein.

In Folgendem sollen einige der bekannteren Kältemischungen nebst den durch sie erzielbaren niedrigsten Temperaturen angegeben werden. 500 Gramm Rhodankalium KSN, in 400 Gramm kaltem Wasser gelöst, kühlen sich bis auf —40° C. ab. 5 Theile Salmiak, 5 Theile Salpeter, 16 Theile Wasser lassen die Temperatur von +10° auf —12·2° herab-

sinken. Fügt man zu der vorigen Mischung noch 8 Theile Natriumsulfat hinzu, so ist die Temperaturerniedrigung noch um 3·3° größer. 8 Theile Glaubersalz*) in 5 Theilen roher starker Salzsäure gelöst, kühlen sich von +10° bis —17° ab. Sehr wirksam sind Mischungen von Salzen mit Schnee. 4 Theile Chlorcalcium mit 3 Theilen Schnee vermischt, zerfließen zu einer Chlorcalciumlösung, die eine Temperatur von —49° zeigt, wenn die Materialien vorher auf 0° gebracht waren. 1 Theil Kochsalz mit 2 Theilen Schnee verflüssigen sich zu einer Salzlösung, welche —23° C. hat.

Der Grund all' dieser Temperaturerniedrigungen liegt in der Verflüssigung vorher fest gewesener Körper. Dies wird aus folgenden Betrachtungen klar werden: Mischt man 1 Kilogramm Wasser von 0° und 1 Kilogramm Wasser von 79°, so erhält man 2 Kilogramm Wasser von 39·5°, also von der mittleren Temperatur. Bringt man hingegen 1 Kilogramm Eis von 0° mit 1 Kilogramm Wasser von 79° zusammen, so schmilzt das Eis und man erhält 2 Kilogramm Wasser von 0°. Die gesammte Wärmemenge des warmen Wassers wurde daher verbraucht, nicht um die Temperatur des Schmelzwassers des Eises zu erhöhen, sondern bloß um das Eis zu schmelzen.

Nimmt man jene Wärmemenge, die nothwendig ist, um die Temperatur von 1 Kilogramm Wasser um 1° zu erhöhen, als Einheit an und nennt sie eine Calorie**), so kann man sagen, die Schmelzwärme des Eises beträgt 79 Calorien. Man sieht nun ein, daß bei allen Kältemischungen, die mit Hilfe von Schnee und einer zweiten Substanz hergestellt werden, die Temperaturerniedrigung sich, zum Theile wenigstens, aus der Verflüssigung des Schnees erklärt, welche Wärme verbraucht, die der Umgebung entzogen wird. Ist die zweite Substanz, bevor man sie mit Schnee zusammengebracht, fest gewesen, so ergibt sich auch durch deren Verflüssigung eine analoge Wirkung.

Wenn Wasser gefriert, muß es gerade so viel Calorien an die Umgebung abgeben, als dem entstandenen Eis beim Schmelzen zugeführt werden müßten. Einem Kilogramm Wasser müssen, um es in Eis zu verwandeln, 79 Calorien entzogen werden, und so wie beim Schmelzen des Eises trotz zugeführter Wärme die Temperatur auf 0° bleibt, so lange noch nicht alles Eis geschmolzen ist, so sinkt die Temperatur des Wassers beim Gefrieren, mag auch die Umgebung bedeutend kälter sein, nicht unter 0°, so lange nicht alles Wasser gefroren ist.

Die Dichte des Eises ist eine merklich kleinere als die des Wassers. Ein Raumtheil Wasser von 0° bildet 1·091 Raumtheile Eis von derselben Temperatur. Das Volum des Wassers nimmt um etwa $^1/_{11}$ beim Gefrieren zu und seine Dichte um eben so viel ab. Findet das Gefrieren in mit Wasser vollkommen gefüllten, hermetisch verschlossenen Hohlräumen statt, so wird durch die beim Gefrieren eintretende Ausdehnung eine mächtige mecha-

*) d. i. Natriumsulfat.

**) Vom lateinischen »calor«, die Wärme.

nische Wirkung hervorgerufen. Eine mit Wasser vollkommen gefüllte und vermittelst einer Schraube geschlossene Bombe wird, der Gefriertemperatur des Wassers ausgesetzt, gesprengt. Hohlräume in Gesteinen werden durch das erstarrende Wasser erweitert und gewaltige Felsmassen auf diese Weise zerklüftet.

Nur reines Wasser gefriert bei 0°; geringe Verunreinigungen erniedrigen den Gefrierpunkt. Das in einer Salzlösung entstandene Eis enthält, wenn die Lösung nur theilweise zum Gefrieren gebracht wird, immer weniger Salz als ursprünglich vorhanden war. Der flüssig gebliebene Antheil stellt gegen früher eine concentrirtere Salzlösung dar. Diese »Concentration durch Ausfrieren« ist wiederholt in der Technik mit Erfolg angewendet worden und darf bestimmt auf noch weitere Anwendung hoffen.

Wird Wasser von 0° allmählich erwärmt, so zieht es sich bis 4° C. zusammen, um sich von da ab wieder bis zum Siedepunkte, d. i. 100° C., auszudehnen. Das Wasser besitzt demnach bei 4° C. ein Dichtigkeitsmaximum. Man nimmt die Dichte des Wassers bei dieser Temperatur als Einheit für die Vergleichung der specifischen Gewichte aller anderen festen und flüssigen Substanzen an. Wenn demnach gesagt wird, daß das Wasser bei 0° ein specifisches Gewicht von 0·99987 besitzt, bei 100° von 0·95863, so ist damit gemeint, daß 99.987 Gramm Wasser von 0° und 95.863 Gramm Wasser von 100° dasselbe Volumen einnehmen, wie 100.000 Gramm Wasser von 4° C. Das Gewicht eines gleichseitigen Würfels von der Kantenlänge 1 Centimeter, bestehend aus Wasser von 4° C., repräsentirt die Einheit des metrischen Gewichtssystems. 1 Kubikcentimeter Wasser von 4° C. wägt 1 Gramm.

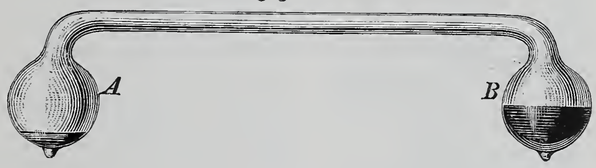
Wird dem Wasser Wärme zugeführt, so steigt seine Temperatur, aber nur bis zu einem gewissen Maximum, welches von dem Drucke der Luft, der auf der Oberfläche des Wassers lastet, abhängig ist. Wenn dieses Maximum erreicht ist, wird alle noch weiterhin zugeführte Wärme bloß verbraucht, um das Wasser in Dampf zu verwandeln, nicht aber um seine Temperatur zu erhöhen. Der hierbei entwickelte Dampf besitzt, wenn er frei in die Atmosphäre entweichen kann, die gleiche Spannung wie diese. Man nennt im allgemeinen jenen Zustand einer Substanz, bei welchem sie, ohne chemisch verändert zu werden, sich in Dampf von der herrschenden Atmosphärenspannung verwandelt, das Sieden oder das Kochen derselben. Flüchtige Substanzen entwickeln zwar auch unterhalb der Siedetemperatur von ihrer Oberfläche aus Dampf, aber von einer in dem Maße geringeren Spannung, als die Temperatur niedriger ist. Selbst Eis verdunstet; aber der bei 0° daraus entwickelte Wasserdampf besitzt bloß die Spannung von circa $^1/_{165}$ Atm. oder 4·6 Mm. Quecksilberdruck. Luft, die über eine große Fläche Eises von 0° hinweggegangen ist, besteht zu $^1/_{165}$ aus Wasserdampf. Man nennt die Spannung des aus Wasser bei irgend einer Temperatur entwickelten Dampfes die derselben entsprechende Wasserdampftension; sie beträgt bei —20°

0·927, bei 80° C. 354.280, bei 100° C. 760 Millimeter. Das Kochen einer Flüssigkeit ist überdies von Dampfentwicklung mitten aus derselben heraus begleitet, während beim Verdampfen bei niedrigerer Temperatur der Dampf nur von der Oberfläche aus entsteht.

Bekanntlich nimmt der Luftdruck regelmäßig ab in dem Maße, als wir in höhere Luftregionen aufsteigen. In solchen Höhen braucht das Wasser, um ins Kochen zu kommen, demnach bloß Dampf einer niedrigeren Spannung zu entwickeln, also auch nur auf eine niedrigere Temperatur erhitzt zu werden. Ja es ist sogar unmöglich, auf hohen Bergen in offenen Gefäßen siedendes Wasser von 100° C. herzustellen. In der Hochebene von Quito, 2914 Meter über dem Meeresspiegel, wo der mittlere Barometerstand 523 Millimeter beträgt, kocht das Wasser bei 90·1° C. Man kann den Siedepunkt des Wassers zur approximativen Höhebestimmung an Stelle des Barometers verwenden.

Im luftverdünnten Raume, welcher mittelst einer Luftpumpe hergestellt werden kann, wird das Sieden bei einer entsprechend noch niedrigeren Temperatur stattfinden.

Fig. 83.



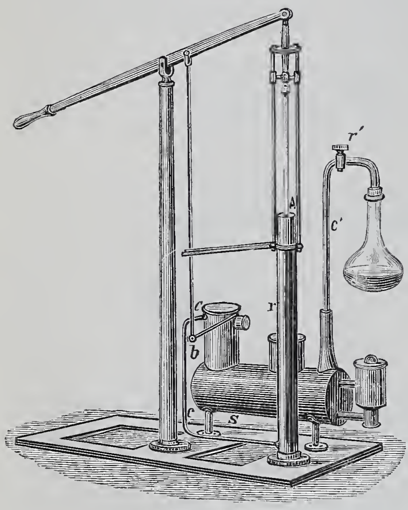
Bei einem Drucke von 9·2 Millimeter liegt der Siedepunkt des Wassers bei +10° C. Dem Drucke von 4·6 Millimeter entspricht die Siedetemperatur 0° C., und würde der Druck noch vermindert, so müßte durch das Sieden des Wassers unter diesen Umständen eine Temperatur von unter 0° erzeugt werden können. In Wirklichkeit kann, wie wir wissen, die Temperatur des flüssigen Wassers unter gewöhnlichen Umständen nicht so tief sinken, weil Eisbildung eintritt und so lange sie nicht beendet ist, die Temperatur auf 0° C. verharrt. Daß unter diesen Umständen das Wasser wirklich gefriert, zeigt das Kryophor.

Dieser Apparat (Fig. 83) besteht aus zwei, durch eine weite Röhre verbundenen Glaskugeln, von denen die eine B halb mit Wasser gefüllt wird, die zweite Kugel A ist anfangs offen. Das Wasser in B wird zum Kochen erhitzt, um sämmtliche Luft durch den Wasserdampf aus der Oeffnung von A auszutreiben und die enge Oeffnung der letzteren zugeschmolzen. Nach dem Erkalten ist der nicht mit Wasser gefüllte Theil des Apparates mit Dampf von einer Tension, wie sie der herrschenden Temperatur entspricht, gefüllt. Wird aber A in eine Kältemischung getaucht, so daß der Wasserdampf sich hier condensirt, so entsteht ein luftleerer, mit Wasser von sehr geringer Tension gefüllter Raum. Die Flüssigkeit in B kommt vorerst

ins Sieden und muß endlich gefrieren, weil bei fortwährender Condensation des entwickelten Wasserdampfes in A sich niemals Dampf von höherer Spannung als 4·6 Millimeter entwickeln kann, einer Tension, von der wir schon wissen, daß ihr die Siedetemperatur 0° C. entspricht.

Will man daher Wasser durch Verdampfung im luftleeren Raume zum Gefrieren bringen, so muß man dafür Sorge tragen, daß der Druck des entwickelten Wasserdampfes sich niemals über eine Tension erhebt, die einer Temperatur von 0° entspricht, oder besser noch etwas geringer ist. Beim Kryophor geschieht dies durch Abkühlung der Kugel A, bei der technischen künstlichen Eiserzeugung hingegen durch Absorption des Wasserdampfes vermittelst concentrirter Schwefelsäure, von der ja schon bekannt ist, wie außerordentlich begierig sie sich mit dem Wasser verbindet.

Fig. 84.



In Figur 84 sehen wir das Schulmodell einer Carré'schen auf dieses Princip basirten Eismaschine. Vermittelst einer Luftpumpe wird die starkwandige Flasche, die theilweise mit Wasser gefüllt ist, luftleer gemacht; concentrirte Schwefelsäure, in dem horizontalen Bleigefäße enthalten, nimmt den aus der Flasche ausgepumpten Wasserdampf fortwährend auf, und bei der so in fast luftleerem Raume bewirkten raschen Verdunstung gefriert das in der Flasche enthaltene Wasser.

Das Gefrieren von Wasser durch rasche Verdunstung kann noch durch eine andere Ueberlegung klar gemacht werden. Wir wissen bereits, daß Wasser unter dem Drucke einer Atmosphäre siedend, niemals wärmer wird als 100°. Wird mehr Wärme zugeführt, so wird eben bloß mehr Dampf entwickelt. Die Wärme, die nothwendig war, um Wasser von 100° in Dampf von 100° umzuwandeln, kann wieder gewonnen werden, indem man den Dampf condensirt, am besten durch Einleiten desselben in kaltes Wasser. Diese wiedergewonnene Wärme kann auch leicht gemessen werden. Leitet man Wasserdampf in ein Gefäß, das Wasser von 0° enthält, so lange, bis die Temperatur auf 100° gestiegen ist, so wird man finden, daß für je 5·36 Kilogramm ursprünglich kalten Wassers 1 Kilogramm durch Condensation des Dampfes entstandenes Wasser dazu gekommen ist. Indem also 1 Kilogramm Dampf von 100° C. zu 1 Kilogramm Wasser von 100° C. condensirt wird, wird so viel Wärme producirt, daß dadurch 5·36 Kilogramm Wasser von 0° auf 100° C. gebracht werden, oder, was dasselbe

ist, 536 Kilogramm um 1° erwärmt werden. Eine eben solche Wärmemenge war nothwendig, um 1 Kilogramm Wasser von 100° C. in Dampf von derselben Temperatur zu verwandeln. Mit anderen Worten, die Verdampfungswärme des Wassers beträgt 536 Calorien. Dieselbe Wärmemenge wird verbraucht, wenn das Wasser, auf welche Weise immer, in Dampf verwandelt wird, ob durch Kochen oder durch langsame Verdunstung bei gewöhnlichem Drucke oder durch rasche Verdampfung im Vacuum. Wird dabei von außen keine oder wenig Wärme zugeführt, so wird die Verdampfungswärme dem Wasser selbst entzogen und bei genügend rascher Verdampfung wird es sich bis zum Gefrieren abkühlen.

Es gibt Flüssigkeiten, welche beiweitem flüchtiger als Wasser, unterhalb 0° schon bei gewöhnlichem Drucke ins Sieden kommen. In mit Wasser gefüllten Metallgefäßen, die von solchen im Sieden begriffenen Flüssigkeiten umgeben sind, wird demzufolge sehr bald Eisbildung eintreten. Die Temperatur der siedenden flüchtigen Substanz wird um so tiefer sinken, je besser dafür gesorgt ist, daß durch Wegschaffung ihres Dampfes, sei es vermittelst einer Pumpe oder durch Condensation oder Absorption, der Druck über der Flüssigkeit ein kleiner bleibt.

Zur künstlichen Eisbereitung nach diesem Principe wird als kälteerzeugende Flüssigkeit condensirtes Schwefeldioxyd, Ammoniak, Dimethyläther verwendet oder, wie es in den neuen Pictet'schen Eismaschinen geschieht, ein Gemenge von Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd.

In der Carré'schen Ammoniak-Eismaschine ist die durch ihre Verdunstung kühlende Flüssigkeit Wasser, welches bei 0° mit Ammoniak gesättigt wurde. In Figur 85 sehen wir einen solchen Apparat einfacherer Construction. Der Cylinder A enthält die bei 0° gesättigte Ammoniaklösung. Dieser Cylinder wird allmählich erwärmt, wobei das Ammoniakgas in den durch kaltes Wasser gut gekühlten Cylinder B getrieben wird. Da der ganze Apparat hermetisch geschlossen ist, wird der Druck in demselben zunehmen und das Ammoniakgas bei 7 Atmosphären sich in B verflüssigen. Ist in A hauptsächlich nur mehr Wasser enthalten, dann wird der mit Wasser gefüllte Cylinder D in den Hohlraum E des Gefäßes B gesteckt und A mit kaltem Wasser umgeben; nun wird durch den abgekühlten Inhalt von A das Ammoniak wieder begierig aufgenommen, so daß es in B sehr rasch verdunstet und die Temperatur sehr bald unter den Gefrierpunkt des Wassers sinkt. Bei den größeren Carré'schen Eismaschinen, deren Construction complicirter ist und die zur continuirlichen Eisbereitung geeignet sind, können durch Verbrauch von 1 Kilogramm Steinkohle 10 Kilogramm Eis erzeugt werden.*)

Der aus Wasser erzeugte Dampf von 100° C. oder einer Atmosphäre Spannung nimmt einen etwa 800mal größeren Raum ein als das flüssige

*) Auf die Linde'sche Ammoniak-Eismaschine, die Schwefligsäure-Eismaschine von Pictet, die Windhausen'sche und Giffard'sche Kaltluftmaschine kann hier nur hingewiesen werden.

Wasser. Wird die Dampfentwicklung in einem im Verhältnisse zum Volum des gebildeten Wasserdampfes kleinen, geschlossenen Gefäße vorgenommen, dann wird sich der Druck in demselben in dem Maße steigern, als die Menge des Dampfes zunimmt. In demselben Maße wird — nach dem, was wir von der Abhängigkeit der Siedetemperatur des Wassers vom Drucke gesagt haben — sich der Siedepunkt desselben erhöhen. Während daher die Temperatur des kochenden Wassers in offenen Gefäßen nicht über 100° gebracht werden kann, läßt sich dieselbe durch Anwendung von Apparaten, die dem Dampf nur dann einen Ausweg gestatten, wenn er einen gewissen Ueberdruck angenommen hat, eine bedeutend höhere Temperatur erzielen.

Fig. 85.

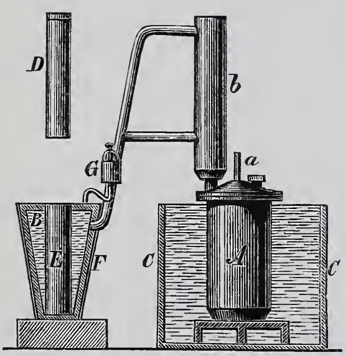
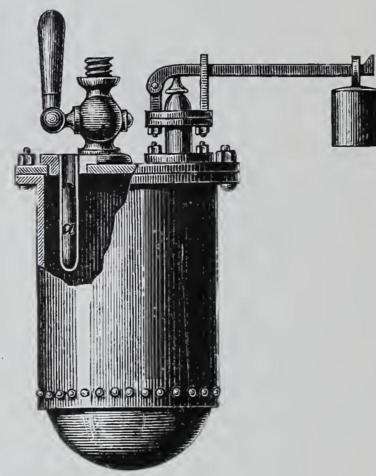


Fig. 86.



Der vorstehend abgebildete Papin'sche Topf (Fig. 86) ist zu diesem Zwecke construirt worden. Bei aufgesetztem, luftdicht schließendem Deckel kann der Dampf nur dann entweichen, wenn er ein in demselben befindliches konisches Ventil gehoben hat; dieses aber wird vermittelst eines Hebels durch ein beliebig veränderliches Gewicht niedergedrückt. Je höher das angehängte Gewicht, um so höher der Dampfdruck und um so höher, bei entsprechender Heizung, die Temperatur des darin befindlichen Wassers. In diesen Töpfen lassen sich eben, weil sie eine höhere Temperatur herzustellen gestatten, Speisen rascher und vollständiger gar kochen als in offenen Gefäßen.

Das Wasser als Lösungsmittel. Es gibt Flüssigkeiten, welche sich mit Wasser in jedem beliebigen Verhältnisse mischen lassen, wie z. B. Alkohol oder Glycerin, aber auch solche, die sich zwar mit Wasser mischen, aber nicht über ein bestimmtes Mengenverhältniß hinaus, so beispielsweise die flüssige Carbolsäure, von welcher 100 Theile Wasser bloß etwa 8 Theile bei gewöhnlicher Temperatur aufzunehmen vermögen. Ein Ueberschuß von

Carbolsäure würde sich, bei noch so kräftigem Schütteln, in der Ruhe als ölige Schichte unter dem Wasser ansammeln. Andere Flüssigkeiten endlich mischen sich mit Wasser gar nicht, wie z. B. das gewöhnliche Brennöl. Aber auch feste Körper können mit Wasser zu einer homogenen Flüssigkeit gemischt werden; in Berührung mit demselben verflüssigen sie sich und vertheilen sich in der wässerigen Flüssigkeit. Leitet man endlich verschiedene Gase durch Wasser, so bleibt ein Theil derselben darin zurück, und zwar je nach der Natur des Gases verschiedene Mengen und im allgemeinen umsomehr, je niedriger die Temperatur. In allen diesen Fällen, in welchen man aus flüssigen, festen oder gasförmigen Körpern einerseits und Wasser anderseits eine homogene Flüssigkeit erhalten hat, spricht man von einer Auflösung dieser Körper in Wasser. Die einer solchen homogenen Mischung fähigen Substanzen werden als im Wasser löslich bezeichnet, während diese Fähigkeit die Löslichkeit derselben, die des Wassers das Lösungsvermögen für die betreffende Substanz genannt wird. Speciell bei den Gasen haben diese Vorgänge und Eigenschaften die Bezeichnung Absorption, Absorptionsvermögen u. s. w. erhalten. Dem Alkohol und dem Glycerin gegenüber besitzt das Wasser ein unbegrenztes Lösungsvermögen. Man könnte umgekehrt auch sagen, daß Alkohol und Glycerin ein unbegrenztes Lösungsvermögen dem Wasser gegenüber haben. Von anderen Körpern löst sich in Wasser von einer bestimmten Temperatur nur eine bestimmte Menge auf. Das Wasser besitzt gegenüber diesen Substanzen ein begrenztes Lösungsvermögen. In den meisten Fällen vermag das Wasser umsomehr von den löslichen Substanzen aufzunehmen, je höher die Temperatur, in anderen hingegen löst es mit steigender Temperatur weniger auf und nur selten kommt es vor, daß die Löslichkeit einer Substanz von der Temperatur nur wenig beeinflußt wird. So lösen 100 Theile Wasser von 0° C. 35·5 Theile Kochsalz und bei 100° C. bloß 2·5 Theile mehr. Hingegen lösen 100 Theile kochenden Wassers 357·5 Theile Alaun, bei gewöhnlicher Temperatur (20° C.) aber bloß 15·1 Theile. Gyps hingegen ist in heißem Wasser weniger löslich als in kaltem. 1 Theil Gyps verbraucht 571 Theile Wasser von 99° C. zur Lösung, aber bloß 466 Theile Wasser von 38° C.

Hat das Wasser von der löslichen Substanz so viel aufgenommen, als es überhaupt aufzunehmen vermag, so ist die Lösung gesättigt. Ist die Substanz im festen Zustande krystallinisch und in der Wärme löslicher als in der Kälte, so scheidet sich aus einer warm gesättigten Lösung derselben beim Erkalten ein Theil des gelösten Körpers in mitunter sehr schönen Krystallen aus. Aus der Lösung eines Gemisches von verschieden leichtlöslichen Substanzen krystallisirt die schwerer lösliche früher aus als die andere. Dieses Verhalten wird in der Industrie und im Laboratorium vielfach benützt, um schwerlösliche von leichtlöslichen Körpern durch sogenanntes Umkrystallisiren und durch fractionirte Krystallisation zu trennen. Noch leichter werden ganz unlösliche

von löslichen Substanzen getrennt, indem man das Gemenge so lange mit immer neuen Mengen Wasser zusammenbringt, als dieses aus demselben noch etwas aufnimmt; die erhaltenen Lösungen werden von den ungelösten durch Absetzenlassen und Abgießen (Decantiren) oder durch Filtration getrennt. Ist die gelöste Substanz nicht flüchtig, so kann sie aus der verdünnteren Lösung durch Wegdampfen eines Theiles des Wassers (Concentriren der Lösung) und Stehenlassen bis zur Krystallisation, oder aber durch vollständiges Verdampfen der Flüssigkeit gewonnen werden. Ist die Substanz flüchtig, so kann sie aus ihrer wässerigen Lösung durch bloßes Erwärmen oder auch durch Destillation abgeschieden werden. Da alle Gase in warmem Wasser weniger löslich sind wie in kaltem, so genügt bloße Erwärmung zur Ausscheidung von gasförmigen Körpern aus ihren Lösungen; um hingegen aus einer wässerigen Auflösung von Alkohol concentrirten Alkohol zu gewinnen, muß die Flüssigkeit in einer bestimmten Weise destillirt (rectificirt) werden.

Krystallwasser. Wenn man Alaun bis zur Sättigung in heißem Wasser löst und die Lösung erkalten läßt, so scheidet sich das Salz in schönen Octaëdern ab, die, wenn auch scheinbar ganz trocken, doch noch Wasser enthalten. Man sieht dies leicht, wenn man etwas von dem trockenen Krystallpulver in einer trockenen Eprouvette erhitzt; an den kälteren Stellen derselben schlägt sich reichlich Wasser nieder. Durch Erhitzen können aus 100 Theilen Alaun 45·5 Theile Wasser ausgetrieben werden. Der entwässerte oder gebrannte Alaun löst sich in Wasser wieder auf, um beim Verdunsten desselben sich in den ursprünglichen Octaëdern mit dem früheren Wassergehalte wieder auszuscheiden.

Die in einem Verbindungsgewichte Alaun enthaltene Menge Wassers ist ein Vielfaches, und zwar das 24fache des Moleculargewichtes des Wassers. Aber nicht alle 24 Molecüle des Wassers können dem Alaun mit gleicher Leichtigkeit entzogen werden. Es genügt, ihn auf 61° C. zu erhitzen, um 18 Molecüle Wasser auszutreiben, während die restlichen 6 Molecüle erst beim Erhitzen auf höhere Temperatur entweichen. Was wir hier am Alaun erfahren haben, besitzt allgemeinere Giltigkeit. Viele krystallisirbare Substanzen enthalten, wenn sie sich aus wässerigen Flüssigkeiten ausscheiden, sogenanntes Krystallwasser. Manche, wie die Soda, verlieren ihr Krystallwasser schon beim Liegen an trockener Luft, also sehr leicht, indem die vorher durchsichtigen Krystalle trüb werden, mitunter auch zu einem Pulver zerfallen — sie verwittern. Der Theil des Krystallwassers, welcher bei höherer Temperatur als das andere entweicht, wird auch Constitutionswasser genannt. Das Wasser beeinflußt immer die Form und bei farbigen Krystallen sehr oft auch die Farbe derselben. Kupfervitriol, der wasserhältig in schönen lazurblauen Krystallen erscheint, wird, durch Erhitzen von seinem Krystallwasser befreit, weiß. Das schön grüne krystallwasserhältige Nickelchlorid ist krystallwasserfrei, braun; gleichzeitig ist die Krystallform desselben eine andere geworden. Die Verbindung der krystallwasserfreien Substanzen mit Krystall=

wasser erfolgt unter merklicher Temperaturerhöhung. Gebrannter Gyps ist wasserfrei; rührt man ihn mit Wasser zu einem Brei an, so bindet er allmählich 2 Molecüle Krystallwasser, das Wasser verschwindet als solches, der Gypsbrei erhärtet, aber während des Erhärtens wird er merklich warm. Solche Substanzen werden sich, falls sie überhaupt löslich sind, in Wasser oft unter freiwilliger Erwärmung lösen, während alle anderen Körper, die während des Lösungsprocesses nicht erst Krystallwasser aufzunehmen haben, während der Auflösung Abkühlung herbeiführen, wie wir dies ja schon bei den Kältemischungen gesehen haben.

Um anzuzeigen, daß eine Substanz Krystallwasser gebunden enthält, wird die durch quantitative Analyse festgestellte Menge von Wasser vermittelst eines + Zeichens an die Formel der Verbindung angehängt, so daß die Formel des Alauns, d. i. des wasserhältigen Kalium-Aluminium-Sulfats

$$K_2\,Al_2\,(SO_4)_4 + 24\,H_2\,O,$$

die der wasserhältigen Soda

$$Na_2\,CO_3 + 10\,H_2\,O$$ geschrieben wird.

Verbindungen der Oxyde mit Wasser, Säuren und Basen. Im Gegensatze zu den losen Krystallwasser-Verbindungen ist das Wasser, das von gewissen Oxyden gebunden wird, aus den so entstandenen Verbindungen nicht leicht, und nur unter Veränderung des ganzen chemischen Charakters derselben zu entfernen. Diese Körper sind nun von zweierlei Art; entweder ertheilen sie, falls darin löslich, dem Wasser saure Reaction und sauren Geschmack und ihr Wasserstoff ist ganz oder theilweise durch Metallatome vertretbar — **Säuren**; oder das Wasser, falls es sie löst, nimmt alkalische Reaction und laugenhaften Geschmack an, und sie sind fähig, die sauren Eigenschaften der Säuren aufzuheben — **Basen**.

Jene Oxyde, die sich mit dem Wasser zu Säuren vereinigen, und aus diesen Säuren durch Entziehung von Wasser wieder gebildet werden, nennt man **Säureanhydride**. Säureanhydride sind meist, aber nicht ausschließlich Oxyde von Nichtmetallen. Die Oxyde der zweiten Kategorie, welche mit Wasser Basen bilden, werden als basische Oxyde bezeichnet. Ihre Hydrate, d. h. ihre Verbindungen mit Wasser enthalten Metall in Verbindung mit Hydroxyl OH, sie werden daher auch Metallhydroxyde genannt.

Beispiele für die Bildung von Säuren aus Säureanhydriden und Wasser sind folgende:

Schwefeltrioxyd vereinigt sich unter Zischen und starker Wärmeentwicklung mit Wasser zu Schwefelsäure.

$$SO_3 + H_2\,O = H_2\,SO_4.$$

Es wird daher auch Schwefelsäureanhydrid genannt.

Phosphorpentoxyd oder Phosphorsäureanhydrid $P_2\,O_5$ bildet mit Wasser unter starker Erwärmung Metaphosphorsäure $H\,PO_3$.

$$P_2\,O_5 + H_2\,O = 2\,H\,PO_3.$$

Als Beispiel für die Bildung einer Base aus einem Metalloxyde mag die Einwirkung von Wasser auf Calciumoxyd, d. i. gebrannten Kalk, angeführt sein, ein Proceß, der als das Löschen des Kalkes wohl bekannt ist.

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

Auch hier findet die Bildung des Calciumoxydhydrates, wie man früher, oder Calciumhydroxyds, wie man jetzt sagt, unter intensiver Wärmeentwicklung statt.

Die Producte, die sich durch Einwirkung von Säuren und Basen bilden, werden Salze genannt; vorläufig sei darüber bloß bemerkt, daß diese Art von Salzbildung immer von Wasserbildung begleitet ist. Ein Beispiel wird hier genügen:

$$HNO_3 + KOH = KNO_3 + H_2O.$$

Auch sonst tritt bei sehr vielen chemischen Reactionen, wie später noch des Oefteren gezeigt werden wird, Wasser auf. Man spricht in solchen Fällen von Reactionswasser.

Wasserstoffdioxyd oder Wasserstoffsuperoxyd

$$H_2O_2 = H—O—O—H.$$

Diese von Thénard vor 70 Jahren entdeckte Verbindung wird am leichtesten gewonnen, wenn man sehr fein zerriebenes, in Wasser aufgegeschlemmtes Baryumdioxyd in Wasser, das etwas verdünnte Schwefelsäure enthält, unter Abkühlung einträgt, so lange, bis keine freie Säure mehr vorhanden ist, dann wird abermals eine geringe Menge Schwefelsäure hinzugefügt, hierauf Baryumdioxyd, und so abwechselnd, bis die Flüssigkeit eine genügende Menge von Wasserstoffsuperoxyd enthält. Schließlich ist in der Flüssigkeit entweder noch etwas freie Schwefelsäure oder etwas gelöstes Baryumdioxyd vorhanden. Die Hauptmenge beider Substanzen hat sich im Sinne folgender Gleichung umgesetzt:

$$H_2SO_4 + BaO_2 = H_2O_2 + BaSO_4.$$

Das gebildete Baryumsulfat $BaSO_4$ ist ein in Wasser vollkommen unlöslicher Körper und setzt sich nach genügendem Stehen als feiner weißer Schlamm zu Boden. Die davon abgegossene Flüssigkeit wird filtrirt. Sie enthält alles gebildete Wasserstoffdioxyd in wässeriger Lösung. Will man diese Lösung frei von Baryumdioxyd oder von Schwefelsäure haben, so muß man je nachdem das eine oder die andere vorhanden ist, entweder tropfenweise verdünnte Schwefelsäure oder sehr kleine Mengen von Baryumdioxyd hinzufügen, bis einige Tropfen der filtrirten Flüssigkeit weder beim Zusammenbringen mit verdünnter Schwefelsäure noch mit einem Baryumsalze weißes unlösliches Baryumsulfat ausscheidet. Indes hält sich das Wasserstoffdioxyd in ganz schwach saurer Lösung besser als in neutraler.

Diese verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung kann bis zu einem gewissen Grade, aber doch nicht ganz, vom Wasser befreit werden. Durch Verdampfen

des Wassers bei höherer Temperatur gelingt dies nicht, weil eine einigermaßen concentrirtere Lösung des Dioxydes sich nach der Gleichung

$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2$$

in Sauerstoff und in Wasser zerlegt. Man muß vielmehr das Verdunsten des Wassers bei niedriger Temperatur dadurch bewirken, daß man die, die Flüssigkeit enthaltende Schale unter eine Glasglocke bringt neben oder über ein mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Gefäß; die Glasglocke steht luftdicht aufgeschliffen auf dem Teller einer Luftpumpe und kann luftleer gemacht werden. Wir wissen bereits, daß das Verdampfen des Wassers im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur erheblich rascher vor sich geht als bei derselben Temperatur unter gewöhnlichem Drucke. Das Wasser wird in dem Maße als es verdunstet, von der Schwefelsäure aufgenommen. Die nach beendigter Verdunstung zurückbleibende Flüssigkeit ist dicklich und 1·452mal schwerer wie Wasser. Bei längerem Verweilen im Vacuum verdunstet zwar auch von dieser Flüssigkeit, aber ohne daß sich das specifische Gewicht und ihre Zusammensetzung ändert. Man hat nun reines Wasserstoffdioxyd vor sich, mit einer Beimengung von nur wenig Wasser. Dies geht daraus hervor, daß diese Flüssigkeit das 475fache ihres Volums an Sauerstoff bei ihrer Zersetzung liefert, während reines Wasserstoffsuperoxyd nach der oben gegebenen Gleichung 501·8 Volume Sauerstoff liefern sollte.

So concentrirtes Wasserstoffdioxyd besitzt einen stark schrumpfenden Geschmack und erzeugt auf der Haut einen weißen Fleck. Es zersetzt sich zwar langsam aber merklich schon bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur in Wasser und Sauerstoff. Bei 100° erfolgt diese Zersetzung häufig unter Explosion. Verdünntere Lösungen sind an sich, kühl und bei Lichtabschluß aufbewahrt, haltbar. Indes wird auch hier durch Berührung mit den verschiedensten Körpern Zersetzung herbeigeführt.

Die Substanzen, welche diese Zersetzung herbeiführen, werden dabei entweder selbst verändert oder sie erfahren keine nachweisbare Umwandlung. Diese Reactionen sind zum Theile sehr merkwürdiger Natur. Bringt man Silberoxyd Ag_2O mit Wasserstoffsuperoxyd zusammen, so wird metallisches Silber, Wasser und inactiver Sauerstoff gebildet.

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2\,Ag + O_2 + H_2O.$$

Das eine lose gebundene Sauerstoffatom des Wasserstoffdioxydes hat sich mit dem gleichfalls nicht fest gebundenen Sauerstoffatome des Silberoxydes, unter Bildung von Metall und Wasser vereinigt. Etwas Aehnliches findet statt, wenn man in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Wasserstoffdioxydlösung, Mangansuperoxyd MnO_2 bringt. Auch diesem wird ein Sauerstoffatom entzogen, welches mit der Hälfte des Sauerstoffes des Wasserstoffsuperoxydes als O_2 entweicht, indem sich Manganoxydul (MnO) und Wasser bildet. Das Manganoxydul wird jedoch von der vorhandenen Schwefelsäure zum Manganosulfat ($MnSO_4$) gelöst.

$$a)\ MnO_2 + H_2O_2 = MnO + O_2 + H_2O,$$
$$b)\ MnO + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O.$$

Bis jetzt ganz unaufgeklärt ist die Wirkung von feinvertheiltem metallischen Silber, Gold, Platin und anderen Metallen auf Wasserstoffdioxyd. Sie führen die Spaltung desselben in Wasser- und Sauerstoff herbei, ohne dabei anscheinend selbst verändert zu werden. Sehr geringe Mengen dieser Substanzen vermögen unbegrenzte Mengen Wasserstoffdioxyd zu zersetzen.

Man nennt eine derartige Wirkung einer Substanz auf eine andere, bei welcher die erstere scheinbar unverändert bleibt und im Stande ist, beliebige Mengen der letzteren chemisch umzuwandeln, katalytische Wirkung.

Sehr oft schon ist ein Vorgang, den man früher als einen katalytischen angesehen hat, als die Folge der aufeinanderfolgenden Bildung und Zersetzung eines leicht veränderlichen Zwischenproductes erkannt worden. Vielleicht (es ist dies aber durchaus nicht bewiesen) hat man es auch hier mit etwas Aehnlichem zu thun. Man könnte sich vorstellen, daß die fein vertheilten Metalle auf Kosten des hyperoxydischen Sauerstoffes des Wasserstoffdioxydes in die entsprechenden Metalloxyde umgewandelt werden, welche, kaum entstanden, auf den noch unveränderten Theil des Wasserstoffdioxyds in demselben Sinne wirken wie vorhin das Silberoxyd. Es würde abermals, und zwar unter Sauerstoffentwicklung, Metall entstehen, und so spielen sich in abwechselnder Folge beide Processe ab, so lange überhaupt noch Wasserstoffhyperoxyd vorhanden ist. Nach Zersetzung des letzten Antheiles desselben wäre das Metallpulver anscheinend wieder unverändert vorhanden.

Wird zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Wasserstoffhyperoxydlösung eine Auflösung von Kaliumpermanganat, derselben Verbindung, deren wir uns zum Nachweis der organischen Substanz im Trinkwasser bedient haben, hinzugefügt, so verschwindet die violettrothe Farbe derselben, indem sich gleichzeitig unter Aufbrausen Sauerstoff entwickelt. Dem Kaliumpermanganat ist Sauerstoff entzogen worden, unter Bildung von Kaliumoxyd und Manganoxydul, die sich mit der vorhandenen Schwefelsäure zum ungefärbten Kaliumsulfat und schwach rosenroth gefärbtem Manganosulfat umgesetzt haben.

$$a)\ 5H_2O_2 + 2KMnO_4 = K_2O + 2MnO + 5H_2O + 5O_2,$$
$$b)\ K_2O + 2MnO + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O.$$

Sowie die Flüssigkeit bei fortgesetztem Zusatze von übermangansaurem Kalium schließlich anfängt, merklich roth zu werden, ist das Wasserstoffhyperoxyd ganz zersetzt. Man kann daher Wasserstoffsuperoxyd vermittelst titrirter Kaliumpermanganatlösung auf diese Weise maßanalytisch bestimmen.

Wir haben bis jetzt gesehen, daß das Wasserstoffdioxyd solche Oxyde, welche ihren ganzen oder einen Theil ihres Sauerstoffes lose gebunden enthalten, reducirt, d. h. ihnen Sauerstoff entzieht. Unter veränderten Bedingungen hingegen kann es auch als Oxydationsmittel wirken. Bringt man

zu einer alkalisch gemachten Wasserstoffhyperoxydlösung Manganosulfat, so entsteht Mangandioxyd und Wasser. Die Schwefelsäure des Manganosulfates wird an die Base gebunden, die zum Alkalischmachen der Flüssigkeit gedient hat. Namentlich aber werden organische Substanzen von Wasserstoffsuperoxyd oxydirt. Sind diese Substanzen gefärbt, so sind die entstehenden Oxydationsproducte meist ungefärbt. So erklärt sich die bleichende Wirkung des Wasserstoffdioxydes.

Die technischen Verwendungen des Wasserstoffdioxydes basiren auf seiner Brauchbarkeit als Bleichmittel. Haare, Federn, Seide werden vermittelst dieser Substanz, ohne in ihrer Textur verändert zu werden, zwar langsam, aber vollständig entfärbt. Das für solche Zwecke verwendete Wasserstoffsuperoxyd wird, neueren Vorschlägen zufolge, durch Umsetzung von Fluorwasserstoffsäure mit Barymdioxyd gewonnen.

$$Ba\,O_2 + 2\,H\,Fl = Ba\,Fl_2 + H_2\,O_2.$$

Das Barymfluorid scheidet sich hierbei fast vollständig als unlösliche Verbindung aus. Das so gewonnene Wasserstoffdioxyd ist zwar nicht absolut rein, für technische Zwecke aber verwendbar.

Die Halogene.

Unter dieser Bezeichnung versteht man die vier einwertigen Elemente: Fluor, Chlor, Brom und Jod, deren Verbindungen mit den Metallen (Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide) den Charakter von Salzen haben. Gehört ja jenes Salz, von dem die ganze Classe ihren Namen hat, das Kochsalz oder Chlornatrium Na Cl, in die Reihe dieser Verbindungen. Von dieser Fähigkeit rührt auch die Bezeichnung dieser Gruppe von Elementen als »Salzbildner« (»Halogene«) her.

Wir haben bis jetzt aus praktischen Gründen nach dem Wasserstoff den Sauerstoff besprochen, wiewohl diese beiden keine Aehnlichkeit oder innere Beziehung zu einander zeigen. Von nun ab sollen aber die Elemente in Gruppen von einander ähnlichen Körpern als sogenannte natürliche Familien besprochen werden. Die Halogene bilden die erste dieser Gruppen. Eine allgemeine Charakteristik derselben wird zeigen, daß sie in vielen Stücken sich ganz analog verhalten, und daß selbst in ihren unterscheidenden Merkmalen eine regelmäßige Abstufung hervortritt, die eine gegenseitige innere Beziehung der Elemente dieser Familie erkennen läßt.

Die Halogene sind sämmtlich stark riechende, schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr reactive Elemente, sämmtlich einwertig und liefern demzufolge analog zusammengesetzte Verbindungen mit anderen Elementen. Ihre Wasserstoffverbindungen, allgemein als Halogenwasserstoffsäuren bezeichnet, besitzen stark ausgesprochenen sauren Charakter. Die analogen Verbindungen der Halogene mit denselben Metallen besitzen dieselbe Krystallform und ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse, nur das Fluor verhält sich in dieser

Beziehung abweichend von den anderen. So sind Chlor-, Brom-, Jodsilber (Ag Cl, Ag Br, Ag J) in Wasser vollkommen unlösliche Substanzen, Fluorsilber (Ag Fl) hingegen löslich. Die Verbindungen der Fluor, Chlor, Brom, Jod mit Kalium, Natrium und ähnlichen Metallen sind in Wasser löslich und krystallisiren sämmtlich im regulären Systeme.

Die Atomgewichte bilden innerhalb dieser Gruppe eine ziemlich regelmäßig abgestufte Reihe: 19, 35·5, 80, 127. Die Differenz zwischen einer dieser Zahlen und der nächstfolgenden beträgt entweder nahezu 16 oder fast ein Vielfaches von 16, wie aus der Reihe der Differenzen 16·5, 44·5, 47 ersichtlich ist. Wir werden ähnlichen Zahlenbeziehungen zwischen den Elementen einer Familie von Elementen noch öfter begegnen. In dem Maße nun, als die Atomgewichte ansteigen, verändern sich in regelmäßiger Weise die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Halogen zu Halogen.

Je niedriger das Atomgewicht, um so stärker das Verbindungsbestreben mit Wasserstoff mit Metallen, um so beständiger sind auch diese Verbindungen. Während das Fluor des Wasserstoffes des Wassers sich schon bei niedriger Temperatur bemächtigt, indem dabei, wie neuere Untersuchungen von Moissan zeigen, der Sauerstoff als Ozon frei wird, können wenigstens im Dunkeln Chlor und Wasser lange Zeit nebeneinander bestehen und erst im Tageslichte tritt die Bildung von Sauerstoff und von Chlorwasserstoff (H Cl) ein. Brom und Wasser wirken noch träger, Jod und Wasser gar nicht aufeinander ein. Daß die Affinität zu Wasserstoff und zu Metallen, vom Fluor bis zum Jod, eine allmählich abnehmende ist, folgt auch daraus, daß aus diesen Verbindungen das Jod sowohl durch Brom als auch durch Chlor und unzweifelhaft, wiewohl dies noch nicht versucht ist, durch Fluor verdrängt wird. Durch Einwirkung von Brom oder Chlor auf Jodwasserstoff entsteht freies Jod neben Brom-, beziehungsweise Chlorwasserstoffsäure. In ähnlicher Weise wird aus seinen Wasserstoff- oder Metallverbindungen das Brom durch Chlor verdrängt.

Hingegen scheint es, daß die Affinität zum Sauerstoff sich in umgekehrter Folge ändert, daß sie beim Jod am stärksten ist und gegen das Fluor hin schrittweise schwächer wird, derart, daß vom Jod beispielsweise die beständigen sauerstoffreichen Verbindungen J_2O_5, HJO_3 (Jodpentoxyd, Jodsäure), HJO_4 (Ueberjodsäure) bekannt sind, während vom Fluor bis nun noch keine sauerstoffhältige Verbindung dargestellt werden konnte. Die Oxyde und Sauerstoffsäuren des Chlors sind, und zwar in höherem Maße als die des Broms verhältnißmäßig unbeständig.

Nach dem Gesagten wird es nicht Wunder nehmen zu erfahren, daß das obenerwähnte Verdrängungsgesetz sich in den sauerstoffhältigen Verbindungen geradezu umkehrt. Aus chlorsaurem Kalium $KClO_3$, beispielsweise, wird sowohl durch Brom als auch durch Jod Chlor entbunden, indem bromsaures oder jodsaures Kalium entsteht

$$2\,KClO_3 + Br_2 = 2\,KBrO_3 + Cl_2.$$

Eine ähnliche regelmäßige Abstufung, die Hand in Hand mit der Veränderung der Atomgewichte geht, ist auch in den physikalischen Eigenschaften der Halogene beobachtet worden. Die Flüchtigkeit nimmt vom Fluor gegen das Jod hin allmählich ab. Fluor ist ein Gas, dessen Condensationsbedingungen noch nicht bekannt sind. Chlor ist zwar bei gewöhnlicher Temperatur noch gasförmig, kann aber verhältnißmäßig leicht durch einen Druck von 6 Atmosphären bei Null Grad verflüssigt und bei —90° in den festen Zustand übergeführt werden; flüssiges Chlor siedet bei —33·6° C.

Brom bildet bei Zimmertemperatur eine Flüssigkeit, ist aber immerhin noch so flüchtig, daß es rasch verdampft. Es erstarrt bei —21° und siedet bei 63° C.

Das Jod endlich ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, verdampft zwar, indes ziemlich langsam, wenn es an der freien Luft liegt, schmilzt zwischen 113 und 115° und siedet erst oberhalb 200°.

In ähnlicher Weise wird die Farbe vom Fluor gegen das Jod hin allmählich dunkler und nimmt das specifische Gewicht in flüssigem oder festem Zustande zu. Wie bei anderen Gruppen finden wir auch bei den Halogenen mit steigendem Atomgewichte eine allmähliche Annäherung, wenigstens ihres äußeren Ansehens an das der Metalle. Die Löslichkeit in Wasser endlich nimmt vom Chlor gegen das Jod hin allmählich ab.

Fluor.

Atomgewicht 19, Volumgewicht und demzufolge Moleculargewicht bisher bloß annähernd bestimmt, 19 das eine, 38 das andere; Wertigkeit = 1; Symbol Fl.

Eigenschaften. Das freie Fluor wurde erst vor Kurzem von Moissan dargestellt und in seinen Eigenschaften beobachtet. Es bildet ein chlorähnliches, d. h. gelbgrün gefärbtes Gas, indes von einer etwas gelberen Nuance wie das Chlor und weniger intensiv gefärbt. Auch der Geruch gleicht dem des Chlors, wie dieses greift es die Augen und die Athmungsorgane stark an. Mit Wasser in Berührung, bildet es schon bei gewöhnlicher und niedrigerer Temperatur Fluorwasserstoff und blaues Ozon.

Vorkommen. Fluor findet sich in freiem Zustande in der Natur nicht vor. Die verbreitetste seiner Verbindungen ist das Fluorcalcium oder der Flußspath $CaFl_2$, so genannt wegen seiner Verwendung als Flußmittel bei Schmelzarbeiten. Ferner findet es sich als Kryolith (Natriumaluminium-Fluorid); in kleiner Menge soll Fluor als Calciumverbindung im Schmelz der Zähne enthalten sein.

Die Darstellung erfolgt nach Moissan durch Elektrolyse der concentrirten wässerigen Fluorwasserstoffsäure in Platingefäßen, da jedes andere Material vom Fluorgase oder vom Fluorwasserstoff angegriffen wird.

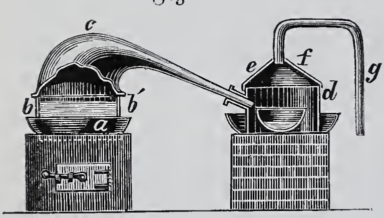
Von technischer Wichtigkeit, und zwar wegen ihrer Verwendung in der Glasätzerei, ist die Fluorwasserstoffsäure und einige ihrer Verbindungen.

Flußsäure oder Fluorwasserstoffsäure.

Volumgewicht 10, Moleculargewicht 20, Molecularformel H Fl.

Eigenschaften. Diese Verbindung ist eine sehr leicht flüchtige Substanz, welche stechend riecht und in größerer Menge eingeathmet, die Respirationsorgane in gefährlicher Weise verletzt. Auf die Haut gebracht, ruft die wasserfreie Verbindung oder ihre concentrirte wässerige Lösung, schmerzhafte, schwer heilende Geschwüre hervor. An der Luft bildet sie Nebel, gerade wie die anderen Halogenwasserstoffsäuren; dies rührt davon her, daß sie sich begierig mit dem Wasserdampf der Luft zu Bläschen wässeriger Fluorwasserstoffsäure verbindet. Vom Wasser wird sie begierig aufgenommen, indem wässerige Flußsäure entsteht. Mit Fluorwasserstoffgas gesättigte wässerige Flußsäure raucht an der Luft, so wie concentrirte Salzsäure, gibt beim Erwärmen so lange Fluorwasserstoffgas aus, bis der Gehalt in demselben in der zurückbleibenden Flüssigkeit 36—38 Prozent beträgt und siedet dann mit diesem Gehalte unter gewöhnlichem Drucke bei 100° C. Fluorwasserstoffsäure, gasförmige sowie wässerige, ätzen das Glas, jene matt, diese klar. Die wässerige Säure muß daher in Platin- oder Bleigefäßen dargestellt und in eben solchen oder Guttaperchaflaschen aufbewahrt werden. Gasförmige Flußsäure wird bei nicht übermäßig niedriger Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche bei 19·4° siedet und bei —34° noch nicht fest wird. In vollkommen trockenem Zustande ätzt sie das Glas nicht, wohl aber bei Gegenwart auch nur der geringsten Spur von Feuchtigkeit.

Fig. 87.



Fluorwasserstoffsäure kommt in der Natur in freiem Zustande nicht vor.

Darstellung. Man erhitzt (Fig. 87) Flußspath oder Kryolith, d. i. Natriumaluminium-Fluorid $Na_6\,Al_2\,Fl_{12}$, mit concentrirter Schwefelsäure in einer Bleiretorte a, auf die bei b b′ ein Bleihelm aufgekittet ist, dessen Hals durch den Tubulus der ebenfalls aus Blei bestehenden Vorlage d geht. Durch die Röhre g kann die Luft entweichen. In der Vorlage befindet sich, so aufgestellt, daß von der Mündung der Röhre nichts hineintropfen kann, eine mit Wasser gefüllte Platinschale. Von diesem Wasser wird die Flußsäure zu wässeriger Fluorwasserstoffsäure aufgenommen. Will man wasserfreie flüssige Fluorwasserstoffsäure darstellen, so wird das aus der Retorte entweichende Gas durch eine vermittelst Kältemischung stark abgekühlte U-förmige Platinröhre geleitet.

Das Aetzen des Glases. Die gewöhnlichen Gläser bestehen aus einer in der Schmelzhitze hergestellten Mischung der kieselsauren Salze des Calciums, Natriums, Kaliums, mitunter auch des Bleies. Namentlich die

bleifreien und gleichzeitig kieselsäurereichen Gläser erweisen sich den meisten chemischen Agentien gegenüber zwar nicht als vollkommen, doch aber als ziemlich widerstandsfähig. Nur von der Flußsäure wird das Glas schon bei gewöhnlicher Temperatur verhältnißmäßig leicht angegriffen. Aus dem Silicium des Glases, d. i. jenem Elemente, welches mit Sauerstoff und Metall verbunden, in den kieselsauren Salzen enthalten ist, wird zum Theile gasförmiges Siliciumfluorid, aus dem Calcium, Natrium und Kalium werden die entsprechenden Fluorverbindungen, sowie auch Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure gebildet. Ließen wir beispielsweise überschüssige Flußsäure auf kieselsaures Calcium einwirken, so würde dasselbe im Sinne der einen oder der anderen beider nachfolgenden Gleichungen verändert:

$$Ca\,Si\,O_3 + 6\,H\,Fl = Si\,Fl_6\,Ca + 3\,H_3\,O$$

Calciumsilicat Kieselfluorcalcium

oder $$Ca\,Si\,O_3 + 6\,H\,Fl = Si\,Fl_4 + Ca\,Fl_2 + 3\,H_2\,O.$$

Die Bildung von gasförmigem Siliciumfluorid bedingt schon an und für sich einen Substanzverlust des Glases an der Stelle, wo die Flußsäure eingewirkt hat, und die etwa nebenher entstehenden kieselfluorwasserstoffsauren Salze werden entweder durch die überschüssige Flußsäure oder durch die nachfolgende Behandlung des Glases mit Wasser weggeschwemmt, so daß auch hierdurch Glassubstanz weggenommen wird. Versieht man nun ein Glas durch Umdruck, etwa vermittelst einer Harzfarbe oder Asphalt, mit einer Zeichnung und setzt den so präparirten Gegenstand der Wirkung der Flußsäure aus, so werden nur die bloßliegenden Stellen des Glases geätzt und je nach der Dauer der Einwirkung mehr oder weniger vertieft erscheinen. Die durch den Asphalt geschützten Partien hingegen werden, nach Entfernung des Asphaltes oder Harzes mittelst Terpentinöl, sich als unverändert erweisen; die Zeichnung erscheint nun erhaben auf vertieftem Grunde.

Es ist bereits bemerkt worden, daß die durch wässerige Flußsäure geätzten Gläser klar und durchsichtig bleiben, während gasförmige Säure matte Aetzung bewirkt. Die Anwendung von gasförmiger Fluorwasserstoffsäure ist indes mit großen Unbequemlichkeiten verbunden und hat sich daher in die Praxis niemals recht einzubürgern vermocht. Man benützt vielmehr zum Mattätzen die sogenannten sauren Fluoride des Natriums oder Kaliums $Na\,Fl_2\,H$ oder $K\,Fl_2\,H$, welche auch als eigenthümliche Verbindungen von einem Molecül des Metallfluorids mit einem Molecüle Fluorwasserstoff angesehen werden können. Diese Salze ätzen, da sie ja einen Theil der Flußsäure in freiem Zustande enthalten, das Glas direct, wenn ihre wässerige Lösung damit in Berührung kommt.

Die Glasätzerei hat in neuerer Zeit einen hohen Grad von Vollkommenheit erreicht. Durch rechtzeitiges Decken jener Partien, die bloß schwach geätzt erscheinen sollen, durch die Combination von matter und klarer Aetzung, durch Verwendung von farbigen Ueberfanggläsern als Aetzobjecte können die mannigfaltigsten künstlerischen Effecte erzielt werden.

Erkennung des Fluors. Da ein jedes Fluorid mit concentrirter Schwefelsäure Fluorwasserstoff liefert, dieser aber, wie wir gesehen haben, Glas ätzt, kann jedesmal, wenn eine Substanz mit Schwefelsäure Dämpfe entwickelt, denen diese Eigenschaft zukommt, geschlossen werden, daß das Fluor in dem Untersuchungsobjecte vorhanden war. Gewöhnlich wird die feingepulverte Substanz in einem Platintiegel mit der concentrirten Säure zu einem Brei angerührt und auf das Platingefäß eine Glasplatte gelegt, die mit einer Wachsschichte versehen ist, in welche man mit einer stumpfen Nadel irgendwelche Schriftzüge eingeritzt hat. Der Tiegel wird ganz gelinde erwärmt, so daß das Wachs durch die Wärme nicht schmilzt. Nach einiger Zeit wird die Glasplatte vom Wachsüberzuge befreit und beobachtet, ob sich auf derselben Schriftzüge eingeätzt vorfinden oder nicht.

Chlor.

Atomgewicht = 35·37, Volumgewicht = 35·37, Moleculargewicht = 70·74, Wertigkeit = 1. 1 Liter Chlor wägt bei Null Grad und 760 Millimeter Druck = 35·37 × 0·0896 Gramm = 3·173 Gramm, Symbol Cl, Molecularformel Cl_2.

Vorkommen. Das Chlor findet sich zwar nicht in freiem Zustande hingegen außerordentlich verbreitet in Form seiner Metallverbindungen in der Natur vor. Wir brauchen nur daran zu erinnern, daß das Meerwasser eine sehr große Menge der Chloride, namentlich des Natriums und Magnesiums, sowie auch anderer Metalle enthält, daß das Innere der Erdrinde ungeheure Mengen von Kochsalz birgt, daß Chloride in jedem Quell- und Flußwasser, in den Körpern aller Thiere und Pflanzen nachzuweisen sind. Der Grund, warum das Chlor ebensowenig wie das Fluor, das Brom oder das Jod in der Natur als freie Elemente zu finden sind, liegt in der Fähigkeit dieser Körper, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit anderen Substanzen umzusetzen. Würde schon irgendwo eine Quantität freies Chlor gebildet, so müßte dieses in kurzer Zeit verschwinden, indem es mit Metallen, mit welchen es in Berührung käme, Metallchoride, mit Wasser, an dem es ja nirgends fehlt, Sauerstoff und Chlorwasserstoff liefern würde und, falls es mit organischen Substanzen zusammenkäme, diese entweder unter Mitwirkung des Wassers, wie wir später sehen werden, oxydiren oder in chlorhältige Verbindungen umwandeln müßte.

Eigenschaften. Das Chlor ist ein gelbgrünes*), stechend riechendes Gas, welches, schon in geringer Menge eingeathmet, heftig zum Husten reizt, in größerer tödtlich wirkt. Bei 0° C. kann es bei einem Drucke von 6 Atmosphären zu einer dunkelgelben Flüssigkeit verdichtet werden. Ein Volum

*) Die griechische Bezeichnung für Gelbgrün ist chloros, davon ist der Name des Chlors abgeleitet.

Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur etwa 2 Volume Chlor, indem es seine Farbe und seinen Geruch annimmt. Diese wässerige Lösung, das Chlorwasser, besitzt, so wie das feuchte Chlorgas selbst, bleichende Eigenschaften, d. h. organische Farbstoffe, wie sie das Thier- und Pflanzenreich liefert, werden durch die Wirkung des Chlors in farblose Verbindungen umgewandelt. Die Bleichung durch Chlor beruht auf einem Oxydationsprocesse, bei welchem das Wasser mitwirkt. Aus Wasser und Chlor wird unter geeigneten Umständen Chlorwasserstoff und Sauerstoff gebildet

$$H_2O + Cl_2 = 2\,HCl + O.$$

Diese Umsetzung wird auch ohne Anwesenheit oxydirbarer Substanzen schon durch das Sonnenlicht bewirkt. Gelbes Chlorwasser wird, den Sonnenstrahlen ausgesetzt, bald farb- und geruchlos, indem es sich in eine verdünnte Chlorwasserstofflösung verwandelt. Der Sauerstoff wird hierbei in freiem Zustande abgeschieden. Ist aber eine oxydirbare Substanz zugegen, so wirkt das Chlor rascher zwar im Lichte, aber doch auch im Dunkeln, auf das Wasser zersetzend ein. Der hierbei entstehende Sauerstoff wird jedoch von der oxydirbaren Substanz sofort in Anspruch genommen.

Warmes Wasser löst von Chlor weniger als kaltes. Da Chlor über Quecksilber, mit dem es sich zu Quecksilberchlorid $HgCl_2$ verbindet, nicht aufgefangen werden kann, benützt man daher als Sperrflüssigkeit für mit Chlor zu füllende Gefäße warmes Wasser. Da Chlor fast $2\frac{1}{2}$ mal schwerer ist wie die atmosphärische Luft, können irgend welche Gefäße auch durch Verdrängung mit Chlor gefüllt werden.

Um zu zeigen, wie leicht sich dieses Element mit anderen schon bei gewöhnlicher Temperatur verbindet, wirft man feingepulvertes Antimon oder unechtes Blattgold (Kupfer) in einen mit Chlorgas gefüllten Ballon; unter Feuererscheinung entstehen die Chloride dieser Körper.

Darstellung des Chlors. 1. Durch Erhitzen von wässeriger Salzsäure und Mangandioxyd (in erbsengroßen Stücken). Die Einwirkung vollzieht sich in zwei aufeinander folgenden Stufen. Es bildet sich vorerst das unbeständige Mangantetrachlorid $MnCl_4$, welches in der Wärme in Manganchlorür $MnCl_2$ und freies Chlor zerfällt.

$$a)\ MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_4 + 2\,H_2O,$$
$$b)\ MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2.$$

2. Durch Einwirkung eines Gemisches von 20 Theilen Schwefelsäure und 16 Theilen Wasser auf ein Gemenge von 12 Theilen Kochsalz und 10 Theilen Braunstein. Die schon in der Kälte vor sich gehende Chlorentwicklung wird durch mäßiges Erwärmen beschleunigt. In Figur 88 ist ein zur Darstellung von Chlor nach den beiden Methoden verwendbarer Apparat dargestellt. Der auf dem Gasofen stehende Kolben ist der Entwickler. Durch seinen doppelt durchbohrten Stopfen ist eine Sicherheitsröhre geführt, durch welche Flüssigkeit eingefüllt und gleichzeitig ein hydraulischer Verschluß bewirkt werden kann. Um das Chlorgas von übergerissenen Salzsäuredämpfen zu

befreien, streicht es durch das in der Waschflasche befindliche Wasser. In der Zeichnung ist noch ein Cylinder ersichtlich, der durch Verdrängung mit Chlor gefüllt wird, indem das Gas bis auf seinen Boden geleitet wird. Bei der Chlorbereitung nach der zweiten Methode findet die Einwirkung nach der Gleichung

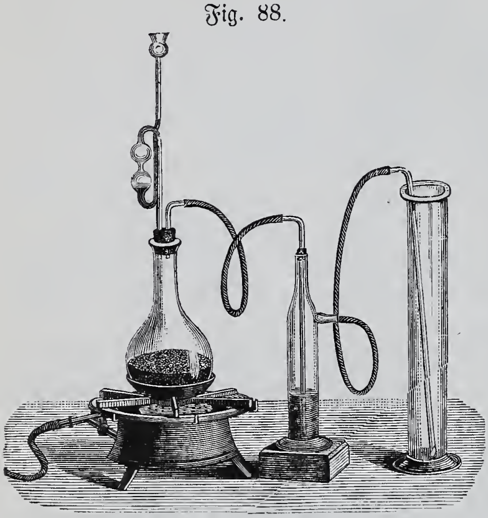
$$2\,NaCl + MnO_2 + 3\,H_2SO_4 = 2\,NaHSO_4 + MnSO_4 + Cl_2 + 2\,H_2O$$

statt.

Es entsteht saures Natriumsulfat, auch Natriumhydrosulfat genannt, neben Manganosulfat, Wasser und Chlor.

Als technische Darstellungsmethoden sind die eben geschilderten, weil zu kostspielig nicht verwendbar. Man bedient sich zur Darstellung des Chlors im Großen des Deacon'schen Verfahrens, welches zwar ein mit Stickstoff und Sauerstoff stark verdünntes, zur Darstellung von Chlorkalk aber anstandslos verwendbares Chlor liefert. Das Verfahren basirt auf der Beobachtung, daß ein Gemenge von Salzsäuregas und Sauerstoff, über mit Kupfervitriol imprägnirte heiße Thonstücke geleitet, im Sinne der Gleichung:

Fig. 88.



$$2\,HCl + O = H_2O + Cl_2$$

Chlor liefert. Selbstverständlich wird nicht reiner Sauerstoff, sondern Luft verwendet. Das Kupfersulfat bleibt dabei scheinbar ganz unverändert (ein Beispiel für katalytische Wirkung) und kann lange Zeit hindurch benützt werden.

In neuerer Zeit hat man auch bei der fabrikatorischen Darstellung von Chlor wieder auf den Braunstein zurückgegriffen. Das bei der Einwirkung von Salzsäure entstehende Manganchlorür wird aber in eine Verbindung, die mit Salzsäure Chlor zu entwickeln vermag, zurückverwandelt, nämlich in Calciummanganit $MnO_2\,CaO$, welches auf billige Weise immer wieder regenerirt werden kann. Die Regenerirung geschieht jedesmal durch Einblasen von Luft in jenen erhitzten Schlamm, den man auf Zusatz von überschüssigem Kalk zu der nach der Chlorbereitung verbleibenden Manganchlorürlösung erhält.

$$MnCl_2 + 2\,Ca(OH)_2 + O = CaMnO_3 + CaCl_2 + 2\,H_2O$$

ist die den Regenerirungsproceß darstellende Gleichung, während die

Chlorentwicklung aus dem entstandenen Calciummanganit durch den Ausdruck:

$$CaMnO_3 + 6HCl = CaCl_2 + MnCl_2 + Cl_2 + 3H_2O$$

dargestellt wird. Die letztbeschriebene Methode ist als das Weldon'sche Verfahren bekannt.

Die Verbindungen des Chlors.

Chlor und Wasserstoff verbinden sich nur in einem Verhältnisse zu Chlorwasserstoff HCl. Von Sauerstoffverbindungen ist mit Sicherheit bloß das Chlormonoxyd Cl_2O und das Chlordioxyd ClO_2 bekannt. Es mag gleich hier bemerkt werden, daß diese Oxyde nicht direct aus Chlor und Sauerstoff gewonnen werden können, sondern auf Umwegen, entweder wie das Chlormonoxyd durch Einwirkung von trockenem Chlor auf solche Metalloxyde, die den Sauerstoff lose gebunden enthalten, z. B. Quecksilberoxyd, oder, wie das Chlordioxyd, durch Reduction der Chlorsäure $HClO_3$.

$$HgO + 2Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O$$

$$2HClO_3 - O = 2ClO_2 + H_2O.$$

Die Molecularformel des Chlordioxydes ist wahrscheinlich Cl_2O_4. Beide Oxyde sind sehr unbeständige, selbst bei gelindem Erhitzen heftig explodirende Körper. Sonst von keinem praktischen Interesse sollen sie uns hier nicht weiter beschäftigen.

Von Verbindungen, die Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor enthalten, kennt man das Chlorhydrat, eine lose Verbindung von Wasser und Chlor, nach der Formel $Cl_2 + 10H_2O$ zusammengesetzt und in Form gelber Krystalle beim Einleiten von Chlor in Wasser von 0° C. erhältlich, die unterchlorige Säure $ClOH$, als deren Anhydrid das Chlormonoxyd betrachtet werden kann, die Chlorsäure $HClO_3$ und die Ueberchlorsäure $HClO_4$. Wiewohl sie nicht bewiesen sind, werden die Structurformeln der Oxysäuren*) des Chlors Cl—O—H, Cl—O—O—O—H, Cl—O—O—O—O—H geschrieben.

Davon sollen, der Absicht dieses Werkes entsprechend, eingehender bloß die Chlorwasserstoffsäure und die für die Bleichzwecke verwendeten Salze der unterchlorigen Säure besprochen werden.

Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure HCl.

Volumgewicht = 18·185, Moleculargewicht = 36·37.

Vorkommen. Sie kommt in freiem Zustande in Wässern vulcanischen Ursprunges, wie z. B. im Rio Vinagre und in einer am Parama in Neugranada entspringenden Quelle vor. Die im Mineralreiche nicht seltenen Chloride sind Salze der Chlorwasserstoffsäure. Es sind dies das Kochsalz $NaCl$, Sylvin oder Kaliumchlorid KCl, Carnallit oder Kaliummagnesiumchlorid $KClMgCl_2 + 6H_2O$, die beiden letzteren als Haupt-

*) Sauerstoffsäuren.

bestandtheile des Staßfurter Abraumsalzes, Hornsilber oder Silberchlorid $AgCl$ u. s. w.

Eigenschaften. Chlorwasserstoff ist ein stechend riechendes farbloses Gas, welches mit feuchter Luft dichte Nebel bildet, indem Bläschen wässeriger Salzsäure entstehen. Bei $+10^{\circ}$ C. wird Salzsäure unter einem Drucke von 40 Atmosphären flüssig; das so erhaltene, leicht bewegliche Liquidum wird selbst bei -110° noch nicht fest. Vom Wasser wird Chlorwasserstoffgas außerordentlich begierig aufgenommen. Ein Volum Wasser löst bei Null Grad 500 Volumina, bei gewöhnlicher Temperatur 450 Volumina des Gases. Die so entstehende Flüssigkeit, die wässerige Salzsäure, besitzt intensiv sauren Geschmack und Reaction und raucht an der Luft, daher wird die concentrirte wässerige Salzsäure auch rauchende Salzsäure genannt.

Bildung und Darstellung. 1. Aus Wasserstoff und Chlor. Chlor und Wasserstoff verbinden sich, in vollkommener Dunkelheit gemischt und aufbewahrt, nicht mit einander; in diffusem (zerstreutem) Tageslichte entsteht allmählich Chlorwasserstoff, um so rascher, je intensiver das Licht. In directem Sonnenlichte erfolgt die Verbindung momentan unter Feuererscheinung und Explosion. Daher wird ein Gemenge von Wasserstoff und Chlor, welches diese Eigenschaften besitzt, auch Chlorknallgas genannt. Vermittelst dieses Gemenges kann man den interessanten Nachweis führen, daß gewissen Lichtstrahlen die Fähigkeit zukommt, chemische Wirkungen auszuüben, die anderen Lichtstrahlen abgeht. Lampenlicht bewirkt die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor nur äußerst langsam. Bei Vergleichung dieses Lichtes mit dem Sonnenlichte, durch Zerlegung in seine verschiedenfarbigen Strahlengattungen vermittelst eines Prismas, bemerkt man sofort, daß das Sonnenlicht weit reicher an violetten und blauen Strahlen ist als das Licht unserer gewöhnlichen Beleuchtungsapparate. Das Licht des brennenden Magnesiums hingegen enthält relativ viel violetter und blauer Strahlen, und wirklich kann man die Explosion des Chlorknallgases mittelst des Magnesiumlichtes gerade so bewirken wie vermittelst des Sonnenlichtes. Beide Lichtarten werden aber unwirksam, wenn man ihnen die blauen und violetten Strahlengattungen entzieht, indem man sie durch rothe oder gelbe Gläser hindurchgehen läßt. Eine mit Chlorknallgas gefüllte dünnwandige Glaskugel explodirt zwar sofort, wenn sie direct oder hinter einem blauen Glase vom Magnesiumlicht getroffen wird, bleibt aber unversehrt, wenn sie durch eine rothe oder gelbe Glasscheibe geschützt ist. Man kann daher mit Recht behaupten, daß nur die blauen und violetten Strahlengattungen die momentane directe Verbindung von Wasserstoff und Chlor herbeiführen, daß sie in diesem Falle chemisch wirksamer sind als das grüne, gelbe und rothe Licht.

Auch bei anderen chemischen Lichtwirkungen hat man einen Unterschied zwischen den einzelnen Strahlengattungen wahrgenommen. So werden die Halogenverbindungen des Silbers, unter Abscheidung von feinvertheiltem metallischen Silber, sehr rasch durch violettes und blaues, langsam oder gar nicht durch andere Lichtgattungen zersetzt. Auf

dieser »photochemischen« Zersetzung von Halogensilber (Chlor-, Brom- oder Jodsilber) beruht bekanntlich die Photographie. Ja, man hat auf diese Weise feststellen können, daß es etwas gibt, was sich fortpflanzt wie Licht und wie dieses gebrochen wird, im menschlichen Auge aber keine Lichtempfindung hervorzurufen vermag, wohl aber, und sogar noch in höherem Maße als das so wirksame violette Licht, chemische Wirkungen hervorzubringen imstande ist. Entwirft man nämlich vermittelst eines Prismas das Spectrum des Sonnenlichtes auf mit Bromsilber überzogenem (lichtempfindlichem) Papiere, so tritt vom rothen gegen das violette Ende des Spectrums hin allmählich immer intensivere und auch in kürzerer Zeit deutlich werdende Schwärzung ein; aber merkwürdiger Weise ist die Schwärzung am intensivsten an einer Stelle, die, neben dem äußersten Violett liegend, von keinen sichtbaren Strahlen getroffen war. Man nennt nun diesen Theil des Spectrums die ultraviolette Region desselben, und stellt sich vor, daß die dort auftretenden Strahlen durch Schwingungen des Lichtäthers hervorgebracht werden, die noch rascher vor sich gehen als beim violetten Lichte. Unser Sehorgan vermag eben nur solche Schwingungen als Licht zu empfinden, die nicht unter und nicht über einer gewissen Geschwindigkeit erfolgen. Wird ja auch der höchste noch hörbare Ton bekanntlich durch 24.000 Schwingungen in der Secunde hervorgebracht. Erheblich raschere Vibrationen sind wir nicht mehr imstande, als Ton zu vernehmen. Hier beginnt die Region der strahlenden Wärme, um bei noch größerer Beschleunigung der Schwingungen allmählich in die des sichtbaren Lichtes und mit fortschreitender Schwingungsgeschwindigkeit von roth gegen violett hin in das nicht mehr sichtbare, aber chemisch wirksamste Ultraviolett überzugehen. Für die Wahrnehmung der ultravioletten Strahlung besitzen wir kein Sinnesorgan.

Es ist bekannt, daß die meisten Pflanzen nur im Lichte gedeihen. Nur im Lichte bilden sie das Blattgrün, welches im Pflanzenleben eine bis zu einem gewissen Grade eine ähnliche Rolle zu spielen scheint, wie der rothe Farbstoff des Blutes im Leben der Thiere. Offenbar hat man es auch hier mit einer Art von photochemischer Wirkung zu thun. Die Pflanzenphysiologen haben gezeigt, daß den günstigsten Einfluß auf das Gedeihen der Pflanzen nicht die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen, sondern die gelben und grünen üben.

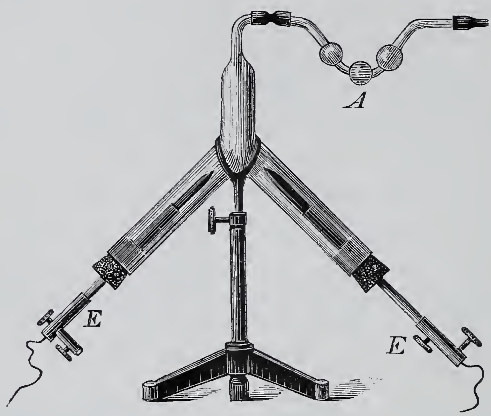
Es ist schon früher gelegentlich hervorgehoben worden, daß sich ein Volum Wasserstoff und ein Volum Chlor zu 2 Volumen Chlorwasserstoff verbinden. Dies kann leicht gezeigt werden, indem eine starkwandige, mit entsprechend widerstandsfähiger Kugel und zwei gutschließenden Glashähnen versehene Röhre mit einer Mischung von gleichen Volumtheilen Chlor und Wasserstoff im Dunkeln gefüllt und dann die Verbindung beider Gase durch Belichtung der Kugel bei geschlossenen Hähnen durchgeführt wird. Oeffnet man nach eingetretener Verbindung, nachdem sich der Inhalt der Kugel abgekühlt hat, einen der beiden Hähne unter Quecksilber, so tritt weder Gas aus dem Apparate aus, noch wird Quecksilber hineingesaugt. Dies beweist, daß der Druck in der Röhre vor und nach der Verbindung sich gleich geblieben ist und weiterhin, daß das Volum des Chlorknallgases sich durch die eingetretene Verbindung nicht geändert hat, wie dies durch die Gleichung

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$$

gefordert wird. Andererseits zeigt aber auch die Elektrolyse der wässerigen Salzsäure, daß bei der Zerlegung der Chlorwasserstoffsäure durch den galvanischen Strom gleiche Volumina Wasserstoff und Chlor an den Elektroden auftreten. — Man bedient sich zur Elektrolyse einer 30procentigen

wässerigen Salzsäure und desselben Apparates, der zur Elektrolyse von Wasser diene, nur werden die die Platin-Elektroden tragenden Glasstöpsel durch einfach gebohrte Kautschukpfropfe ersetzt, durch welche wasserdicht als Elektroden dienende Stäbe von harter Gaskohle in die Salzsäure hineinragen. Platin würde von dem gebildeten Chlor angegriffen werden. Will man die beiden Gase nicht abgesondert, sondern zu Chlorknallgas, das zu dem vorher beschriebenen Experimente gebraucht werden soll, vereinigt erhalten, so benützt man zweckmäßig den nebenstehend (Fig. 89) abgebildeten Apparat, der zur Trocknung des Gasgemisches mit dem concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Kugelaufsatze A versehen ist. Der Strom tritt durch eine der Elektroden E in den mit Säure gefüllten Apparat und verläßt ihn durch die andere Elektrode.

Fig. 89.



Wasserstoff und Chlor verbinden sich direct auch bei höherer Temperatur. Wenn man (Fig. 90) den aus dem Kolben A entwickelten, durch das Chlorcalcium in B getrockneten Wasserstoff, so wie er aus dem gebogenem Glasrohre luftfrei austritt, entzündet und mit der brennenden Wasserstoffflamme in einen durch Verdrängung mit trockenem Chlor gefüllten Glascylinder fährt, so brennt der Wasserstoff mit fahler Flamme in der Chloratmosphäre weiter und es entsteht, an der Nebelbildung und dem stechend sauren Geruche erkennbar, Chlorwasserstoffgas.

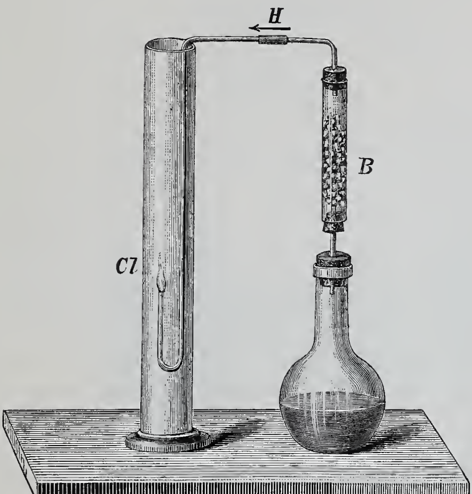
In Figur 91 sehen wir die umgekehrte Verbrennung von Chlor in einer Wasserstoffatmosphäre. Aus dem Kolben wird Chlor entwickelt, welches getrocknet das Chlorcalciumrohr B verläßt. Während es aus der Mündung des engen Rohres austritt, stülpt man den Wasserstoff enthaltenden Cylinder C mit der Mündung nach unten darüber, nachdem man zuvor den Wasserstoff entzündet hat. Beim Passiren der brennenden Wasserstoffschichte tritt Entflammung des Chlorgases ein, welches nun in der Wasserstoffatmosphäre mit derselben fahlen Flamme wie vorhin weiter brennt.

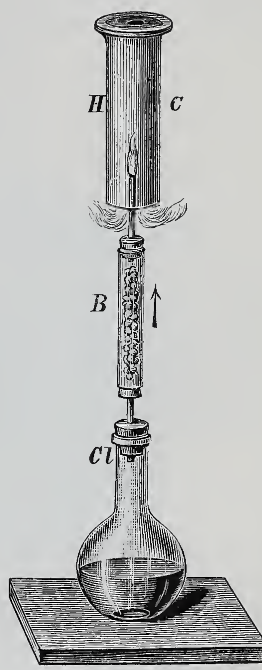
2. Bildung von Chlorwasserstoff durch Einwirkung von Chlor auf wasserstoffhältige Verbindungen. Die Affinität des Chlors zum Wasserstoff ist so groß, daß es diesen seinen Verbindungen entzieht, um sich damit zu Chlorwasserstoff zu vereinigen. Wir wissen bereits, daß Chlorwasser im Lichte oder in Berührung mit oxydirbaren Substanzen Salzsäure und Sauerstoff liefert, der in dem einen Fall als freies Element auftritt, in den anderen Oxydationswirkungen herbeiführt.

$$2\,H_2O + 2\,Cl_2 = 4\,HCl + O_2.$$

Fig. 91.

Fig. 90.





Aehnlich wirkt Chlor auf Schwefelwasserstoff.

$$2\,H_2S + 2\,Cl_2 = 4\,HCl + S_2.$$

Bringt man ein mit Terpertinöl $C_{10}H_{16}$ getränktes Filtrirpapier in ein mit Chlorgas gefülltes Gefäß, so tritt, indem schwarze Wolken von Ruß (Kohlenstoff) gebildet werden, Entflammung ein. Auch hier hat das Chlor dem Kohlenwasserstoffe Wasserstoff entzogen.

$$C_{10}H_{16} + 8\,Cl_2 = 16\,HCl + 10\,C.$$

Bei den letzten drei Versuchen wurde unter Bildung von Chlorwasserstoff das vorher mit dem Wasserstoff verbunden gewesene Element als solches abgeschieden. In vielen Fällen erscheint aber nach der Einwirkung des Chlors statt dessen das Chlorid oder bei unvollständiger Einwirkung eine Wasserstoff=

chlorverbindung des Grundstoffes, oder des mit dem Wasserstoff verbunden gewesenen Radicals.

Besonders regelmäßig verläuft die Einwirkung des Chlors auf wasserstoffhältige Kohlenstoffverbindungen. Je nach der Menge des Halogens und der Dauer der Einwirkung können successive diesem 1, 2 oder mehrere Wasserstoffatome entzogen und durch Chlor substituirt werden. Als einfachstes Beispiel für die Bildung von »Chlorsubstitutionsproducten« wählen wir die schrittweise Umwandlung von Grubengas $C\,H_4$ in Kohlenstofftetrachlorid $C\,Cl_4$

a) $CH_4 + Cl_2 = H\,Cl + CH_3\,Cl$,
Methylchlorid

b) $CH_3\,Cl + Cl_2 = H\,Cl + CH_2\,Cl_2$,
Methylenchlorid

c) $CH_2\,Cl_2 + Cl_2 = H\,Cl + CH\,Cl_3$
Chloroform

d) $CH\,Cl_3 + Cl_2 = H\,Cl + C\,Cl_4$.

Auch auf derartige Processe wirkt das Licht fördernd ein.

3. Darstellung von Chlorwasserstoff aus Kochsalz und Schwefelsäure, sowie technische Gewinnungsweise der Salzsäure. Beim Zusammenbringen von Chlornatrium mit concentrirter Schwefelsäure entweichen schon bei gewöhnlicher Temperatur Ströme von Chlorwasserstoffgas. Das Natrium des Kochsalzes tritt an die Stelle eines der beiden Wasserstoffatome der Schwefelsäure und dieses vereinigt sich mit Chlor.

$$Na\,Cl + H_2\,SO_4 = Na\,HSO_4 + H\,Cl$$
Natriumhydrosulfat
oder saures schwefelsaures Natrium.

Könnte man auch das zweite Wasserstoffatom der Schwefelsäure in dieser Art durch Natrium ersetzen, entsprechend der Gleichung

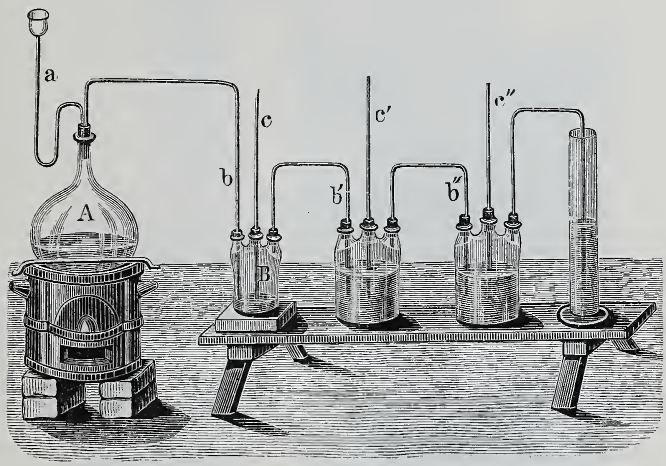
$$2\,Na\,Cl + H_2\,SO_4 = Na_2\,SO_4 + 2\,H\,Cl$$
neutrales Natriumsulfat

so würde man mit der Hälfte Schwefelsäure auslangen, um dieselbe Menge Chlorwasserstoff zu erzeugen. Die Bildung des neutralen Natriumsulfats aus Chlornatrium und Schwefelsäure findet indes erst bei erhöhter Temperatur statt. Aus dem Gesagten ergibt sich die gewöhnlich in den Laboratorien angewandte Darstellungsmethode der Chlorwasserstoffsäure, wie sie in Figur 92 gleichzeitig mit der Bereitung der wässerigen Salzsäure durch Absorption des Chlorwasserstoffgases in Wasser veranschaulicht ist. Das Entwicklungsgefäß wird in eine, behufs gleichmäßiger Erhitzung, mit Sand gefüllte Blechschale, ein sogenanntes Sandbad, die auf einem Gas- oder Kohlenofen sich befindet, eingesetzt.

Der Kolben A (Fig. 92) darf nur bis zu $1/3$ mit Kochsalz angefüllt werden, da beim Beginn der Destillation das Gemenge sich stark aufbläht.

Die Schwefelsäure wird durch die Röhre a, welche als Einguß- und Sicherheitsröhre dient, in den Kolben A allmählich einfließen gelassen. Mit A ist zunächst eine kleine Waschflasche B verbunden, in die man etwas Wasser oder auch etwas schwache Salzsäure vorschlägt. Das hierdurch von mitübergerissener Schwefelsäure und Salzen gereinigte Gas wird dann in ein System von Woulf'schen Flaschen, die bis über die Hälfte mit reinem Wasser gefüllt sind, aufgefangen. Die Zuleitungsröhren b b' b'' brauchen nur bis kaum unter das Niveau des Wassers zu reichen, da hierdurch sowohl der hydrostatische Druck, den das Gas zu überwinden hat, gering bleibt und der Apparat leichter dicht zu erhalten ist, als auch weil die mit Chlorwasserstoffsäure geschwängerten Wassertheilchen fortwährend zu Boden sinken, so daß

Fig. 92.

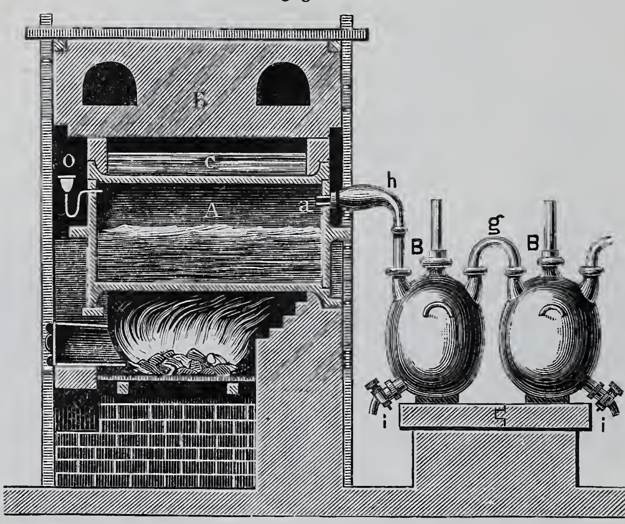


in den oberen Schichten die Absorption am rascheſten vor sich geht. Die Flüssigkeit nimmt auch in den Flaschen durch die Aufnahme des Gases an Volumen zu und würde sich stark erwärmen, wenn man die Flaschen nicht durch kaltes Wasser kühl zu erhalten suchte. Sämmtliche Woulf'sche Flaschen müssen noch mit den Sicherheitsröhren c c' c'' versehen sein, um bei einem Nachlassen der Entwicklung das Zurücksteigen der Flüssigkeit von einer Flasche zur andern zu verhindern, welches sonst wegen der großen Absorptionsfähigkeit des Wassers für Salzsäuregas leicht eintreten kann. Sobald die Gasblasen unverschluckt durch die Flüssigkeit entweichen, ist die Säure vollständig gesättigt.

In chemischen Fabriken bedient man sich zur Darstellung reiner Säure großer Destillationsgefäße und Vorlagen von hartgebranntem Steinzeug oder man wendet auch gußeiserne Retorten an, aus welchen jedoch die Säure nie rein, sondern immer eisenhältig gewonnen wird. Eine der Einrich-

tungen dieser Art ist aus Figur 93 ersichtlich. A ist der gußeiserne Zersetzungs-Cylinder von 1·58 Meter Länge und 79 Centimeter Durchmesser; er faßt über 200 Kilogramm Kochsalz nebst der nöthigen Säure. Nach dem Füllen wird durch o die Schwefelsäure eingegeben, durch die Biegung des Trichterrohres bleibt etwas Schwefelsäure in o, die das Entweichen von sauren Dämpfen an dieser Stelle verhindert. Die salzsauren Dämpfe entweichen durch a mittelst des Steingutrohres h nach den bis zur Hälfte mit Wasser angefüllten Vorlagen B B, in deren mittelsten Tubuli Sicherheitsröhren, welche bis unter das Niveau der Flüssigkeit reichen, eingekittet sind. Die Feuerluft zieht, nachdem sie die Cylinder umspielt hat, über den Calcinirraum C durch die Oeffnungen in dem Gewölbe B nach dem Schornstein.

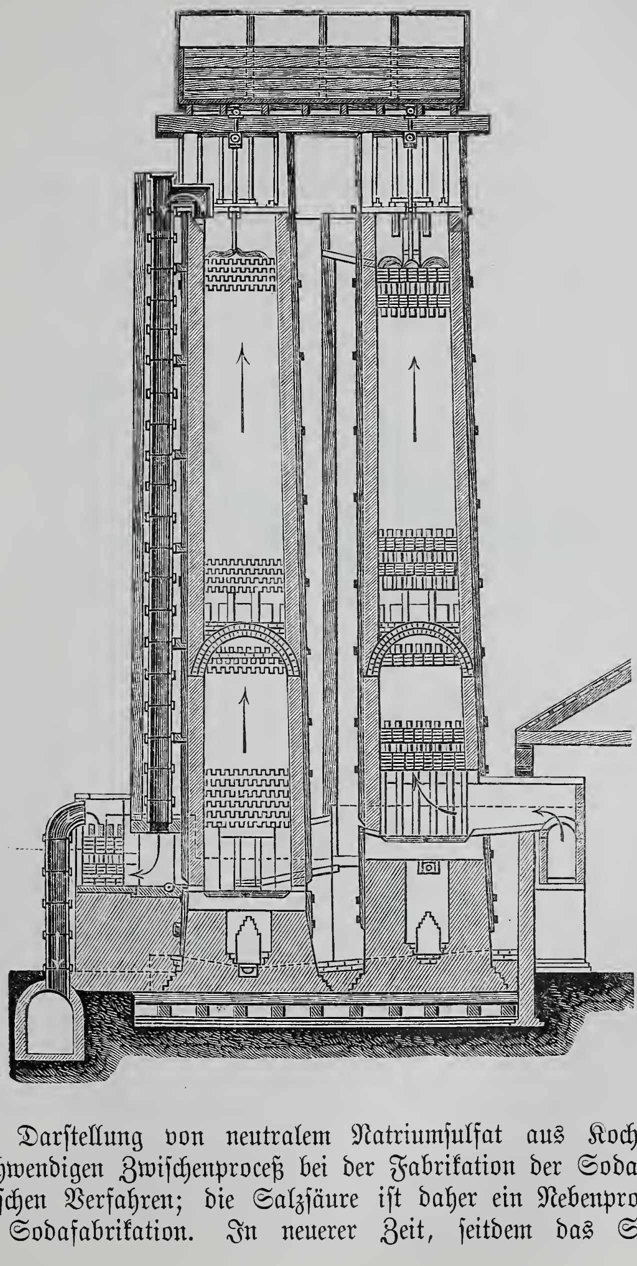
Fig. 93.



Die gewöhnliche im Handel vorkommende Salzsäure ist meist gelb gefärbt durch etwas Eisenchlorid und enthält außerdem kleine Mengen Chlornatrium, schwefelsaures Natrium und stets arsenige Säure, wenn die zur Zersetzung des Chlornatriums benützte Schwefelsäure arsenhältig war. Der Gehalt von arseniger Säure gibt sich durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser zu erkennen, welches in arsenhältiger Salzsäure eine Trübung oder einen Niederschlag von gelbem Schwefelarsen hervorbringt. Die rohe, käufliche arsenfreie Salzsäure ist zur Darstellung von Chlor und in allen Fällen verwendbar, wo nicht gerade absolut reine Säure benützt werden muß. Sie läßt sich mit Vortheil auch zur Gewinnung der chemisch reinen, nicht rauchenden farblosen Salzsäure von 1·1 specifischem Gewichte verwenden, indem man sie in einer Glasretorte erhitzt und die Vorlage mit so viel reinem

Wasser füllt, als nöthig ist, um das anfangs übergehende Chlorwasserstoffgas zu absorbiren.

Fig. 94.

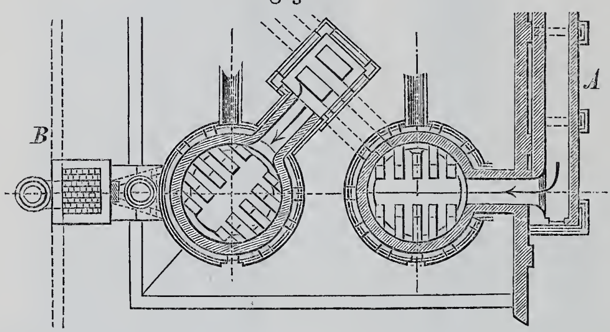


Die Darstellung von neutralem Natriumsulfat aus Kochsalz bildet einen nothwendigen Zwischenproceß bei der Fabrikation der Soda nach dem Leblanc'schen Verfahren; die Salzsäure ist daher ein Nebenproduct dieser Art der Sodafabrikation. In neuerer Zeit, seitdem das Solvay'sche

Ammoniaksodaverfahren*) mit dem Leblanc'schen in erfolgreiche Concurrenz getreten ist, ermöglicht hauptsächlichst die Darstellung der Salzsäure, welche bei dem Solvayprocesse ausgeschlossen ist, den Bestand der älteren Sodafabriken.

Um eine ungefähre Vorstellung von der Salzsäuregewinnung in den Sodawerken zu geben, mögen nachfolgend einige diesbezügliche Daten mitgetheilt werden. 500 Kilogramm Kochsalz werden in eine halbkugelförmige Schale aus Gußeisen gebracht und dazu 500 Kilogramm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·7 allmählich zufließen gelassen. Das entwickelte Salzsäuregas streicht durch den sogenannten Gay-Lussac-Thurm, in dessen Innern sich mehrere, aus theergetränkten Ziegelsteinen construirte, durchbrochene Gewölbe befinden, die von oben her mit Wasser berieselt werden. Das mit Luft gemengte Gas tritt (Fig. 94) rechts unten in der Richtung des Pfeiles ein, verläßt den Thurm links oben, passirt die nach abwärts führende Röhre und tritt unten in

Fig. 95.



einen zweiten gleichen Thurm ein, um hier den letzten Rest von Salzsäure abzugeben und dann durch den seitlichen Canal in eine hohe Esse geführt zu werden, welche die ganze Anlage ventilirt. Figur 95 zeigt zwei solcher Thürme im Grundrisse.

Anwendung. Die wässerige Chlorwasserstoffsäure löst, wie wir bereits wissen, viele Metalle unter Wasserstoffentwicklung. Sie macht aber auch aus kohlensauren Salzen Kohlendioxyd, aus den Schwefelverbindungen vieler Metalle Schwefelwasserstoff frei, woraus sich ihre Anwendung zur Darstellung aller dieser Gase sowie weiterhin zur Darstellung von Chlor und, wie wir noch sehen werden, zur Erzeugung von Chlorkalk, einem wichtigen Handelsartikel, ergibt. Sie ist imstande, unter Zurücklassung der eigentlich leimgebenden Substanz, den Hauptbestandtheil der Knochen, das Calciumphosphat zu lösen; man bedient sich ihrer daher zu diesem Zwecke in den Leimfabriken.

Erkennung der Chlorwasserstoffsäure. Die Salzsäure sowie alle im Wasser löslichen Salze derselben haben die Eigenschaft, mit einer Auf-

*) Siehe später bei den Natriumverbindungen.

lösung von salpetersaurem Silber zusammengebracht, einen weißen käsigen Niederschlag von Chlorsilber $AgCl$ zu bilden, der, löslich in Ammoniak, durch Salpetersäure aus dieser Lösung wieder ausgeschieden wird. Durch dieses Verhalten können Chlorwasserstoffsäure und Chloride nicht bloß in Verbindungen und Gemischen entdeckt, sondern auch ihrer Mengen nach bestimmt werden, denn je 143·4 Theile gewogenen Chlorsilbers entsprechen: an gebundenem Chlor 35·4, an Salzsäure 36·4, an Chlornatrium 58·4 Theilen u. s. w.

Unterchlorige Säure und Chlorkalk.

Das flüchtig erwähnte Chlormonoxyd liefert, mit Wasser zusammengebracht, eine gelbe wässerige Lösung, welche unterchlorige Säure $Cl—O—H$ enthält.

$$Cl_2O + H_2O = 2\,ClOH.$$

Das Chlormonoxyd ist daher das Anhydrid der unterchlorigen Säure. Die wässerige unterchlorige Säure besitzt eminent bleichende Eigenschaften, wie auch gar nicht anders erwartet werden kann, wenn man weiß, daß sie außerordentlich leicht ihren Sauerstoff abgibt: $2\,ClOH = 2\,HCl + O_2$.

Dieselbe Menge Chlor als freies Element gibt im Vereine mit Wasser im Vergleich zur unterchlorigen Säure nur die halbe Menge Sauerstoff ab, wirkt daher nur halb so stark bleichend: $Cl_2 + H_2O = 2\,HCl + O$.

Wegen ihrer schwierigen Darstellungsweise und namentlich infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit hat die unterchlorige Säure keine technische Bedeutung gewonnen, wohl aber einige ihrer Salze. So das von Berthollet (1748—1822) entdeckte unterchlorigsaure Kalium, welches zu Ende des vorigen Jahrhunderts zum ersten Male in Frankreich fabriksmäßig erzeugt wurde, und nach dem Fabriksorte Eau de Javelle benannt, in den Handel kam, das unterchlorigsaure Natrium, als Eau de Labarraque bekannt, namentlich aber der Chlorkalk oder das unterchlorigsaure Calcium, das jetzt in großen Mengen erzeugt und verbraucht wird.

Die drei genannten Substanzen sind in der Form, wie sie gewerblich verwertet werden, Gemenge der entsprechenden unterchlorigsauren Salze $KOCl$, $NaOCl$, $Ca(OCl)_2$ und Chloride KCl, $NaCl$ und $CaCl_2$. Der Chlorkalk enthält überdies noch Calciumhydroxyd. Diese Gemenge entstehen bei der Einwirkung von Chlor in der Kälte auf die Lösungen von Kaliumhydroxyd KOH, Natriumhydroxyd $NaOH$ und auf pulveriges Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$.

$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Der Chlorkalk bildet ein weißes, nach Chlor riechendes Pulver, das sich in einer größeren Menge Wasser zu einer trüben Flüssigkeit löst, und mit Säuren zusammengebracht, Chlor entwickelt; sogar das Kohlendioxyd der Luft führt diese Zersetzung unter Bildung von Caliumcarbonat herbei,

$$Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,CO_2 = 2\,CaCO_3 + 2\,Cl_2,$$

daher auch der Chlorgeruch des Präparates.

In früheren Zeiten pflegte man Chlorkalk, auf Tellern ausgebreitet, als Luftdesinfectionsmittel zu verwenden. Diese Art des Gebrauches beruht aber, wie man jetzt weiß, auf einem Irrthume. In jener Verdünnung, in welcher hier das Chlor auftritt, wirkt es überhaupt nicht desinficirend, und würde es in größeren Mengen in die Luft eines Wohnraumes oder Krankenzimmers gebracht, so wäre der an den Athmungsorganen angerichtete Schaden gewiß größer als der Nutzen seiner desinficirenden Wirkung.

Wohl aber findet der Chlorkalk eine sehr ausgedehnte und nützliche Anwendung als Bleichmittel, namentlich des zur Papierfabrikation dienenden Rohmaterials. Der Chlorkalk wird entweder als solcher oder unter darauf folgender Einwirkung von Salzsäure mit den zu bleichenden Gegenständen zusammengebracht. In letzterem Falle wirkt das in den Poren des Bleichobjectes entstehende Chlor bei Gegenwart von Wasser kräftig oxydirend.

$$a)\ Ca(OCl)_2 + 4\,HCl = CaCl_2 + 2\,Cl_2 + 2\,H_2O,$$
$$b)\ 2\,Cl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + O_2.$$

Der Chlorkalk des Handels besitzt offenbar um so bessere Qualität, je mehr Chlor eine gegebene Menge desselben mit Salzsäure zu entwickeln vermag. Man bezeichnet je einen Liter Chlor, der aus einem Kilogramm Chlorkalk entwickelt wird, als einen chlorimetrischen Grad. Das Princip der Wertbestimmung ist damit gegeben. Es wird allerdings nicht die von einer gegebenen Menge Chlorkalk gelieferte Menge Chlor direct ermittelt, sondern entweder die Menge von Arsentrioxyd As_2O_3, welche, bei Gegenwart von Wasser, durch sie in Arsensäure verwandelt wird, oder die Menge von Jod, die durch das Chlor aus Jodkalium frei wird. Die erste Methode wird als Penot'sches, die andere als jodometrisches Verfahren bezeichnet. Nach der Gleichung

$$\underset{\text{Arsentrioxyd}}{As_2O_3} + 2\,Cl_2 + 5\,H_2O = \underset{\text{Arsensäure}}{2\,H_3AsO_4} + 4\,HCl$$

entsprechen je 198 Theilen zu Arsensäure oxydirten Arsentrioxyds 142 Gewichtstheile Chlor. Weiß man, wie viel Gramm Chlorkalk man für eine genau abgemessene Menge Arsentrioxyds verbraucht hat, so läßt sich das Gewicht des durch Salzsäure daraus entwickelten Chlorgases und aus diesem durch Division mit dem Gewichte eines Liter Chlorgases, das Volum desselben feststellen; dieses wird dann auf ein Kilogramm Chlorkalk umgerechnet. In die technische Darstellung des Chlorkalkes soll bei den Calciumverbindungen näher eingegangen werden.

Die Chlorsäure und ihre Salze.

Die Chlorsäure $HClO_3$, die als solche übrigens kein besonderes praktisches Interesse beansprucht, wird aus chlorsaurem Baryum $Ba(ClO_3)_2$ und verdünnter Schwefelsäure gewonnen.

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,HClO_3.$$

Die verdünnte wässerige Lösung, von ausgeschiedenem Baryumsulfat klar ab-

gegossen, kann in luftleerem Raume über concentrirter Schwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur bis auf einen Gehalt von 40 Procent concentrirt werden. Bei weiterer Concentration zerfällt sie in Ueberchlorsäure $HClO_4$, freies Chlor und Sauerstoff. Für sich und im Dunkeln aufbewahrt, ist ihre wässerige Lösung ziemlich haltbar; im Lichte verwandelt sie sich in Ueberchlorsäure. Oxydirbare Körper, namentlich organische Substanzen, werden von ihr rasch oxydirt. Tränkt man einen Filtrirpapierstreifen mit wässeriger Chlorsäure und läßt ihn an der Luft hängen, so concentrirt sich die Säure auf demselben durch Verdunstung des Wassers, und bei genügend weit vorgeschrittener Concentration fängt das Papier infolge der nun eintretenden heftigen Oxydation von selbst Feuer.

Wichtiger als die freie Chlorsäure ist das zur Darstellung von Sauerstoff, in der Feuerwerkerei und Explosivtechnik oft verwendete chlorsaure Kalium $KClO_3$. Es entsteht beim Kochen einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalium. $3 KOCl = KClO_3 + 2 KCl$.

Es wird daher auch direct gebildet, wenn man in eine heiße Auflösung von Kaliumhydroxyd (Kalilauge) Chlor einleitet.

$$6 KOH + 3 Cl_2 = KClO_3 + 5 KCl + 3 H_2O.$$

Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das schwerlösliche Kaliumchlorat in quadratischen Blättchen aus, während das leichtlösliche Kaliumchlorid in Lösung bleibt. Auch wenn man Chlorkalk mit Wasser kocht, entsteht chlorsaures Calcium $Ca(ClO_3)_2$. Auf der Umsetzung desselben mit kohlensaurem Kalium (Potasche) K_2CO_3, welche unter Bildung von unlöslichem Calciumcarbonat erfolgt, beruht eine neuere Erzeugungsweise von chlorsaurem Kalium: $Ca(ClO_3)_2 + K_2CO_3 = CaCO_3 + 2 KClO_3$.

Brom.

Atomgewicht = 80, Volumgewicht im Dampfzustande = 80, Moleculargewicht = 160, Wertigkeit = 1, Symbol: Br, Molecularformel: Br_2. Specifisches Gewicht im flüssigen Zustande 3·187, Siedepunkt 63°.

Eigenschaften. Dunkelbraune, bei —8° C. zu einer grauen, krystallinischen Masse erstarrende Flüssigkeit, die schon bei gewöhnlicher Temperatur höchst übel riechende*) braune Dämpfe entwickelt. In Wasser ist das Brom schwierig löslich zu einer Flüssigkeit, die den Geruch und bis zu einem gewissen Grade auch die Farbe des Broms besitzt.

Analog der Darstellung des Chlors wird Brom gewonnen, indem man irgend ein Metallbromid mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt:

$$2 NaBr + MnO_2 + H_2SO_4 = Br_2 + Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2 H_2O.$$

*) Von dieser Eigenschaft ist der Name des Elementes abgeleitet. Bromos ist die griechische Bezeichnung für Gestank.

Das Bromnatrium, welches zur Darstellung des Broms verwendet wird, stammt aus den Mutterlaugen*), welche verbleiben, nachdem die schwerlöslichen Salze bromhältiger Salzsoolen durch Verdampfung zur Ausscheidung gebracht worden sind. In neuerer Zeit wird auch das Bromnatrium, das im Chilisalpeter enthalten ist, zur Darstellung von Brom verwendet.

Das Brom als solches findet, in Kieselguhr aufgesaugt, als sogenanntes festes Brom, Anwendung zur Desinfection der Luft, wogegen Alles das einzuwenden ist, was an entsprechender Stelle beim Chlor gesagt wurde.

Mit Hilfe des Broms werden gewisse bromhältige Kohlenstoffverbindungen, die zum Theile in der Medicin, zum Theile in den Gewerben Anwendung finden, hergestellt: Bromkalium, Bromnatrium, Bromammonium sind bei nervösen Leiden oft gebrauchte Medicamente. Bromsilber ist jene lichtempfindliche Substanz, die von den Photographen so vielfach verwendet wird.

Bromwasserstoff.

Volumgewicht $= 40 \cdot 5$, Moleculargewicht $= 81$, Mocularformel $= HBr$.

Eigenschaften. Die Verbindung ist in den meisten Stücken dem Chlorwasserstoffgase ähnlich. Die concentrirte, an der Luft rauchende Auflösung der Säure in Wasser, die rauchende Bromwasserstoffsäure, färbt sich, wegen der größeren Zersetzlichkeit der Wasserstoffverbindung des Broms, an der Luft und im Lichte bald gelb, indem in geringer Menge freies Brom und Wasserstoff entstehen. In Berührung mit concentrirter Schwefelsäure wird Bromwasserstoff in freies Brom zerlegt und in Wasserstoff, der die Schwefelsäure zu schwefeliger Säure reducirt und dabei selbst zu Wasser oxydirt wird.

Darstellung. Man kann daher die Bromwasserstoffsäure nicht analog der Chlorwasserstoffsäure durch Erhitzen von Bromnatrium mit Schwefelsäure gewinnen. Man bedient sich zweier anderer Verfahren, welche entsprechend modificirt, was gleich hier bemerkt sein möge, auch auf die Darstellung von Jodwasserstoffsäure Anwendung finden.

1. Einwirkung von Wasser auf Phosphortribromid, PBr_3. Dieser Körper verwandelt sich, mit Wasser zusammengebracht, schon in der Kälte in phosphorige Säure PO_3H_3 und in Bromwasserstoffsäure.

$$P\begin{cases}Br\\Br\\Br\end{cases} + \begin{matrix}H-OH\\H-OH\\H-OH\end{matrix} = P\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + \begin{matrix}HBr\\HBr\\HBr.\end{matrix}$$

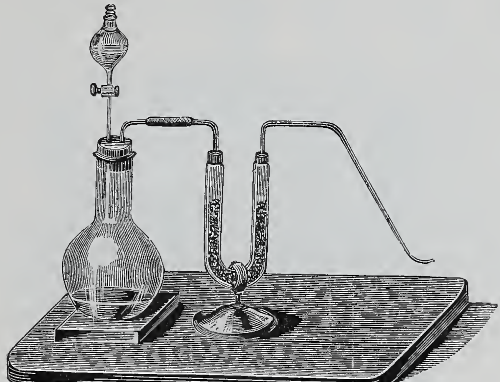
Ist nicht genug Wasser vorhanden, um die gebildete Bromwasserstoffsäure zu lösen, so wird sich ein Theil derselben als stechend riechendes, an der Luft Nebel bildendes Gas entwickeln. Man hat nicht nöthig, das Phosphortribromid zum Behufe der Bromwasserstoffbereitung erst darzustellen, es genügt

*) Man nennt jene Flüssigkeit, in welcher eine Ausscheidung von irgendwelchen Krystallen erfolgt ist, Mutterlauge.

1 Theil rothen Phosphors mit 2 Theilen Wasser zu übergießen und durch einen mit Hahn versehenen Trichter (Fig. 96) allmählich 9 bis 10 Theile Brom zutropfen zu lassen. Das entwickelte Bromwasserstoffgas reißt etwas Bromdampf mit und passirt daher, um von diesem befreit zu werden, die U-Röhre, welche Bimssteinstücke enthält, die mit feuchtem rothen Phosphor überzogen sind. Unter diesen Umständen wird das Phosphortribromid, kaum gebildet, durch das Wasser in der angedeuteten Weise zersetzt.

2. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Wasser vertheiltes Brom. Leitet man Schwefelwasserstoff in Bromwasser, so wird dieses unter Ausscheidung von Schwefel sofort entfärbt, indem sich eine entsprechend verdünnte Lösung von Bromwasserstoff bildet. Diese ist nun im-

Fig. 96.



stande, etwas mehr Brom aufzulösen als reines Wasser. Löst man darin Brom und leitet abermals Schwefelwasserstoffgas ein, bis zur Entfärbung, so entsteht eine bereits concentrirtere Bromwasserstoffsäure, und so kann man durch abwechselndes Auflösen von Brom und Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zum Verschwinden des Halogens eine wässerige Bromwasserstoffsäure von 47 bis 48 Procent erhalten. Ist diese Concentration aber einmal erreicht, so wirkt Schwefelwasserstoff auf Brom nicht mehr ein. Durch Destillation kann diese wässerige Bromwasserstoffsäure von etwas nebenher entstehender Schwefelsäure, die im Rückstande bleibt, befreit werden. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$H_2S + Br_2 = 2\,HBr + S.$$

Die Sauerstoffverbindungen des Broms sind nicht bekannt. Die sauerstoffhältigen Säuren $BrOH$ unterbromige Säure und BrO_3H Bromsäure werden in Form ihrer Salze entweder in ganz analoger Weise dargestellt, wie die entsprechenden Chlorverbindungen, oder entstehen auch,

was gelegentlich schon bemerkt wurde, durch Einwirkung von Brom auf die unterchlorigsauren und chlorsauren Salze. Diese Verbindungen bieten bloß wissenschaftliches Interesse dar und es genügt, sie erwähnt zu haben.

Jod.

Atomgewicht = 126·66, Volumgewicht = 126·66, Moleculargewicht = 253·32, Wertigkeit = 1. Specifisches Gewicht in festem Zustande = 4·9. Schmelzpunkt = 112° C., Siedepunkt oberhalb 290° C.; Symbol = J, Molecularformel = J_2.

Vorkommen. Ebensowenig wie die anderen Halogene kommt das Jod in freiem Zustande vor; sehr verbreitet hingegen, wenn auch nicht in großer Menge, sind die Jodide der Metalle. Sehr viele Salzsoolen und die sogenannten Jodwässer enthalten Jodnatrium. Jodnatrium und Jodmagnesium findet sich im Meerwasser, Jodsilber als Mineral in Mexico u. s. w.

Merkwürdigerweise speichern gewisse Seetangarten die im Meerwasser enthaltenen Jodide in ihrem Körper auf, so daß sie an den schottischen und nordfranzösischen Küsten gesammelt und zu Asche verbrannt, als Rohmaterial zur Darstellung von Jod verwendet werden. Die Seetangasche, in Schottland, Kelp, in der Normandie und der Bretagne Varech genannt, wird mit Wasser ausgelaugt, die schwerer löslichen Salze durch Krystallisation entfernt, und die jodnatriumreiche Lauge mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt. Dabei geht das Jod mit dem Wasserdampfe über und scheidet sich beim Abkühlen desselben in Form von mattgrau glänzenden Kryställchen aus:

$$2\,NaJ + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O + J_2.$$

Man kann aus diesen jodnatriumhältigen Laugen das Jod auch durch Einleiten einer äquivalenten Menge von Chlorgas gewinnen,

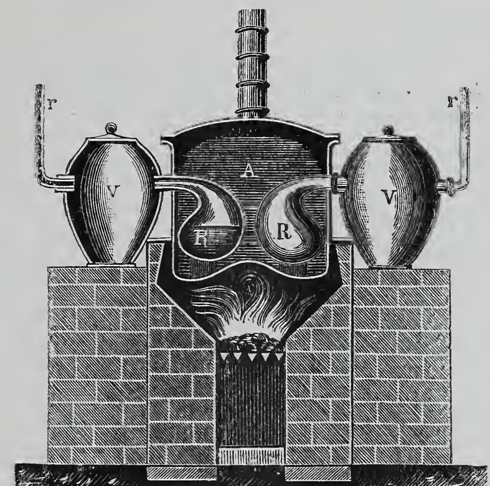
$$2\,KJ + Cl_2 = 2\,KCl + J_2,$$

nur muß ein Ueberschuß von Chlor vermieden werden, da dieses sonst mit dem ausgeschiedenen Jod die Verbindung Chlorjod JCl oder auch Jodtrichlorid JCl_3 bilden würde. Jedenfalls muß das Jod nach dem Trocknen aus Glas- oder Steinzeugretorten R R (Fig. 97) sublimirt*) werden. Die Retorten sind in einem geschlossenen Kasten A eingesetzt, der geheizt als Luftbad dient; sie münden in die großen Steingutvorlagen V V, wo sich der Joddampf verdichtet. Dieselben sind mit Deckeln und außerdem mit Abzugröhren für die Luft r r versehen. In einen Ofen ist gewöhnlich eine ganze Reihe solcher Retorten eingesetzt.

*) Unter Sublimation versteht man die Vergasung eines festen Körpers und Wiederverdichtung seines Dampfes zur ursprünglichen festen Substanz. Sie dient wie die Destillation, d. i. die Verdampfung und Wiederverdichtung von Flüssigkeiten, von der sie ja nicht wesentlich verschieden ist, zur Trennung flüchtiger von nichtflüchtigen Substanzen.

Eigenschaften. Das Jod ist ein fester, wenn sublimirt, lebhaft metallisch grau glänzender, entweder in breiten Krystallblättern oder in Rhomben-Dodekaëdern krystallisirender Körper von eigenthümlichem, leicht erkennbarem Geruche. Schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich flüchtig, verwandelt er sich beim Erhitzen in einen intensiv violettblauen Dampf.*) Die Lösungen des Jod sind entweder braun oder violett gefärbt. Es löst sich in geringer Menge mit brauner Farbe in Wasser, leichter in Alkohol, Glycerin, Aether zu Flüssigkeiten von gleicher Färbung, hingegen mit intensiv violetter Farbe in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Mit Stärke bildet Jod eine unbeständige blaue Verbindung von so großer Intensität der

Fig. 97.



Färbung, daß vermittelst derselben außerordentlich kleine Mengen sowohl von Jod als auch von Stärke erkannt werden können.

Die Verbindungen des Jods. Jodwasserstoffsäure HJ, die Jodsäure HJO_3 und ihre Salze, die Ueberjodsäure HJO_4 und ihre Abkömmlinge werden in ganz ähnlicher Weise dargestellt wie die entsprechenden Chlor- oder Bromverbindungen. Also das Jodwasserstoffgas, durch Einwirkung von Wasser auf Jod und Phosphor, die wässerige Jodwasserstoffsäure entweder durch Einleiten der gasförmigen, in Wasser oder durch Wechselwirkung zwischen Schwefelwasserstoff und im Wasser vertheiltem Jod, das jodsaure Kalium durch Auflösen von Jod in heißer Kalilauge oder durch Einwirkung von Jod auf chlorsaures Kalium, das überjodsaure

*) iodes ist die griechische Bezeichnung für veilchenblau und von dieser Farbe des Joddampfes ist der Name des Elementes abgeleitet.

Kalium durch Verdrängung des Chlors aus den überchlorsauren Salzen vermittelst Jod. Freie Jodsäure, die eine recht beständige Verbindung ist, wird auch durch längeres Erhitzen von Jod mit concentrirter Salpetersäure gewonnen. Die freie Jodsäure geht, in trockenem Zustande erhitzt, in Jodpentoxyd, d. i. ihr Anhydrid über.

$$2\,HJO_3 = J_2\,O_5 + H_2\,O.$$

Das freie Jod wird zum Theile selbst, in Form der Jodtinctur, als Medicament verwendet, zum Theile dient es zur Darstellung anderer jodhältiger Verbindungen, die dem Arzneischatze einverleibt worden sind: des Jodnatriums, Jodkaliums, Eisenjodürs $Fe\,J_2$, des Jodoforms $C\,H\,J_3$ u. s. w. Das Jodsilber findet auch in der Photographie Verwendung, gerade so wie das Chlor- und Bromsilber.

Geschichte der Halogene. Das Chlor wurde zum ersten Male 1774 von Scheele, dem Entdecker des Sauerstoffes, dargestellt und als Element erkannt. Indes wurde es von Berzelius noch 1815 als eine zusammengesetzte Substanz angesehen, hauptsächlich, weil es ihm widerstrebte, von der Lavoisier'schen Vorstellung über die Natur der Säuren, derzufolge diese immer Sauerstoff enthalten müßten, abzugehen. Denn Chlor als Grundstoff ansehen, hieß nichts anderes als anerkennen, daß Chlorwasserstoff eine sauerstofffreie Säure sei. Gay-Lussac, der anfangs im Vereine mit Thénard die gleiche Ansicht vertrat, hatte dieselbe schon 1813 auf Grund seiner Studien über die Verbindungen des Jods, welches 1811 von Courtois entdeckt worden war, und dessen Analogie mit dem Chlor er erkannt hatte, sowie der Entdeckung der Jodwasserstoffsäure, aufgegeben und sich vollständig zur Annahme der einfachen Natur des Chlors, die hauptsächlich von Davy vertheidigt worden war, bekehrt. Damit war jener Vorstellung über die Natur der Säuren, derzufolge ihr saurer Charakter nicht durch die Gegenwart von Sauerstoff, sondern durch die des Wasserstoffes bedingt ist, Bahn gebrochen, einer Anschauung, die durch Forschungen späterer Perioden immer mehr befestigt, seit geraumer Zeit nicht mehr bestritten wird. Als das Brom durch Balard (1826) entdeckt wurde, hatte bereits Berzelius die Vertheidigung seiner älteren Ansichten aufgegeben. Zwischen der Darstellung des Broms und der des freien Fluors verstrich ein langer Zeitraum. Erst Moissan war es (1887) vorbehalten, dieses Element zu isoliren, nachdem zahlreiche von anderen Forschern in dieser Richtung unternommene Versuche entweder ganz fehlgeschlagen waren oder zu zweifelhaften Ergebnissen geführt hatten.

Die Gruppe des Sauerstoffes.

Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur.

Allgemeine Charakteristik. Die Elemente dieser Gruppe erweisen sich bei Vergleichung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften in

ähnlicher Weise zusammengehörig wie die der Halogengruppe. Sämmtliche Glieder der Sauerstoffgruppe sind zweiwertig; vom Schwefel an treten sie auch vier- und sechswertig auf. Daraus ergibt sich die Gleichartigkeit in der Zusammensetzung ihrer Wasserstoffverbindungen und vom Schwefel an der Verbindungen, die Sauerstoff und Wasserstoff oder Halogene enthalten, von anderen weniger wichtigen Verbindungen, welche Schwefel, Selen und Tellur in analoger Weise bilden, ganz abgesehen.

Eine Uebersicht der wichtigsten dieser Verbindungen wird die unverkennbaren Analogien deutlich hervortreten lassen.

Wasserstoffverbindungen: H_2O Wasser, H_2O_2 Wasserstoffdioxyd, H_2S Schwefelwasserstoff, H_2S_2 Wasserstoffdisulfid, H_2Se Selenwasserstoff, H_2Te Tellurwasserstoff.

Verbindungen mit Sauerstoff: SO_2 Schwefeldioxyd, SeO_2 Selendioxyd, TeO_2 Tellurdioxyd. Die dem Schwefeltrioxyd entsprechenden Selen- und Tellurverbindungen sind bis jetzt nicht bekannt, wohl aber deren Verbindungen mit Wasser, die Selensäure H_2SeO_4 und die Tellursäure H_2TeO_4, welche unter den Verbindungen des Schwefels mit der Schwefelsäure correspondiren.

Verbindungen mit Chlor: SCl_2 Schwefeldichlorid, $SeCl_2$ Selendichlorid, $TeCl_2$ Tellurdichlorid. Die Brom- und Jodverbindungen sind ganz ähnlich zusammengesetzt.

Wieder finden wir wie bei den Halogenen eine regelmäßige Abstufung in den Atomgewichten vor, ja es wiederholen sich sogar fast genau dieselben Differenzen, die wir bei der Chlorgruppe beobachtet haben, zwischen den Gliedern mit gleicher Ordnungszahl in der Reihe. Zwischen den Atomgewichten des Fluors und Chlors wurde ein Unterschied von 16·5 constatirt, die Atomgewichtsdifferenz zwischen Schwefel und Sauerstoff beträgt $32 - 16 = 16$; das Atomgewicht des Broms ist um 44·5 größer als das des Chlors; das des Selens abgerundet 79, und des Schwefels 32, unterscheiden sich um 47 Einheiten. Die Differenz endlich zwischen Brom und Jod einerseits, Selen und Tellur andererseits, beträgt dort 47, hier nicht ganz 49.

Wie bei den Halogenen macht sich auch in der Sauerstoffgruppe von Glied zu Glied mit steigendem Atomgewichte eine regelmäßige Abstufung in den physikalischen Eigenschaften geltend. Ja sogar der verhältnißmäßig starke Sprung in den äußeren Merkmalen und im Verhalten des ersten Gliedes der Gruppe gegenüber den anderen wiederholt sich in der Sauerstoffgruppe. Wie dort das Fluor durch die Löslichkeit seiner Silber- und die Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit seiner Calcium-, Baryum-, Strontium-Verbindungen in einen gewissen Gegensatz zu den übrigen Halogenen tritt, deren analoge Verbindungen gerade das umgekehrte Löslichkeitsverhältniß zeigen, so sehen wir hier den Sauerstoff zwar unverkennbar der Gruppe zugehören, aber doch ein wenig abseits stehen. Daß der Sauerstoff, nur zweiwertig, die anderen Elemente seiner Gruppe auch vier- und sechswertig auftreten

können, wurde bereits bemerkt. Der Sauerstoff ist noch ein schwer coercibles Gas, der Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur fest, verhältnißmäßig hoch (bei 111°) schmelzbar und schwer flüchtig, er siedet bei 447°. Der Sauerstoff ist nur in seiner allotropen Modification, dem Ozon, gefärbt, der Schwefel besitzt sowohl im festen als auch im dampfförmigen Zustande eine ihm eigenthümliche Farbe, der Schwefeldampf ist braun. Die Eigenthümlichkeit des Vorkommens in allotropen Modificationen finden wir bei beiden Elementen.

Gehen wir einen Schritt weiter zum Selen, so sehen wir, was gewöhnlich als Kriterium des metallischen Charakters angesehen wird, das specifische Gewicht, das Wärme- und Elektricitäts-Leitungsvermögen, den Grad der Undurchsichtigkeit und den Metallglanz zunehmen, während die Flüchtigkeit wieder beträchtlich kleiner geworden ist. Das specifische Gewicht des Schwefels beträgt 2·07, das des Selens 4·5 bis 4·8. Selen ist nur in sehr dünner Schichte durchscheinend und in einer seiner Modificationen besitzt es grauen Metallglanz. Schwefel ist ein sehr schlechter Wärme- und Elektricitätsleiter (man benützt ihn ja als Elektricitätsisolator), Selen hingegen leitet, wenigstens in einer seiner Modificationen und unter bestimmten Umständen, die Elektricität und die Wärme. Das Selen verwandelt sich erst bei 700° C., also erst bei Glühhitze, in einen hochgelb gefärbten Dampf. Beim Tellur endlich finden wir die metallischen Eigenschaften bereits derart gesteigert, daß man es dem Aeußeren nach von einem Metalle kaum zu unterscheiden vermag. Silberweiß und stark metallglänzend, steht es mit seinem specifischen Gewichte 6·183 dem Eisen, Kupfer und anderen Metallen nicht viel nach. Das Tellur verflüchtigt sich erst bei hoher Glut.

Der Schwefel.

Atomgewicht = 32, Volumgewicht des Schwefeldampfes oberhalb 800° C. = 32, Moleculargewicht = 64, Wertigkeit = 2, 4, 6; Symbol = S, Molekularformel = S_2.

Vorkommen. Im freien Zustande findet er sich in vielen vulcanischen Gegenden, so auf Sicilien, den liparischen Inseln, Island und tritt hier in sehr verschiedenen geologischen Formationen, bald Körner, Knollen und Nester bildend, bald in Form von rhombischen Octaëdern auf, so bei Urbino, Reggio in Italien, Girgenti auf Sicilien, wo die schönsten Krystalle gefunden werden, und bildet endlich mit mehr oder weniger fremden Substanzen gemengt, als erdiger Schwefel, außer in Italien auch bedeutende Lager in Polen und Mähren. Als Schwefeldampf bildet er einen Bestandtheil der Gase, welche aus thätigen Vulcanen ausgestoßen werden.

Die häufigsten in der Natur vorkommenden Verbindungen des Schwefels sind: der Schwefelwasserstoff (in den vulcanischen Gasen, gelöst in den

Schwefelwässern, und weiterhin in den Fäulnißproducten der Eiweißsubstanzen enthalten), die Schwefelmetalle (mineralogisch als Blenden, Kiese, Glanze bezeichnet), die Schwefelsäure und ihre Salze (viele von den letzteren als Vitriole bekannt).

Dem häufigen Vorkommen des freien Schwefels entsprechend, war er schon seit den ältesten Zeiten den Römern als sulfur, den Griechen als theion bekannt.

Eigenschaften. Der Schwefel tritt in allen drei Aggregatzuständen und der feste Schwefel in mindestens drei allotropen Modificationen auf. Als rhombisch-octaëdrischer, als monoklin-prismatischer und als amorpher Schwefel. Die Eigenschaft krystallisirter Substanzen, in zwei von einander verschiedenen Formen zu krystallisiren, wird als Dimorphismus bereichnet; der Schwefel ist demnach dimorph.

In der rhombischen Form scheidet er sich aus Lösungsmitteln, namentlich aus Schwefelkohlenstoff, der reichliche Mengen von Schwefel aufzunehmen vermag, aus. Wird octaëdrischer Schwefel längere Zeit auf 100 bis 114·5°, das ist sein Schmelzpunkt, erhitzt, so geht er in den prismatischen Schwefel über. In derselben Form (der prismatischen) erhält man ihn auch, wenn man in einem Topfe geschmolzenen Schwefel bis zur Bildung einer starren Decke erkalten läßt, die Kruste an zwei entgegengesetzten Stellen durchstößt und den noch flüssigen Schwefel abgießt. Nach Wegnahme der obersten Kruste findet man einen mit den prachtvollsten, stark glänzenden, braungelben und etwas biegsamen Schwefelprismen ausgekleideten Hohlraum. Nach mehreren Tagen sind diese Krystalle indes undurchsichtig, hellgelb und spröde geworden, ohne scheinbar ihre äußere Form geändert zu haben. Aber jeder der so veränderten Krystalle ist nichts anderes, als ein Conglomerat kleinerer Kryställchen octaëdrischen Schwefels. Gleichgiltig, welche Krystallform der Schwefel vor dem Auflösen in Schwefelkohlenstoff besessen hat, immer krystallisirt er als octaëdrischer Schwefel aus. Der amorphe Schwefel entsteht bei raschem Abkühlen von Schwefeldampf oder auch von Schwefel, welcher nahe bis auf seinen Siedepunkt erhitzt war. Er ist daher in den Schwefelblumen, die durch plötzliche Condensation von dampfförmigem Schwefel gewonnen werden, in Form kleiner Kügelchen und Bläschen enthalten, gewöhnlich neben krystallisirtem. Da er von diesem sich durch seine Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff unterscheidet, braucht man ein solches Gemenge bloß mit diesem Lösungsmittel zu extrahiren, um als ungelösten Rückstand amorphen Schwefel zu erhalten.

Läßt man hoch erhitzten, geschmolzenen Schwefel in Wasser einfließen, so erhält man sogenannten plastischen Schwefel, eine hochgelb gefärbte, weiche Masse, welche erst im Verlaufe mehrerer Tage erhärtet und dann theilweise in die krystallisirte rhombische Form übergegangen ist.

Die verschiedenen Modificationen des Schwefels unterscheiden sich außerdem auch durch ihr specifisches Gewicht; der amorphe Schwefel besitzt das

niedrigste, nämlich 1·91, die monokline Form 1·96 und der rhombische Schwefel 2·07.

Beim Uebergange von monoklinen in rhombischen Schwefel wird, wie bei allen Vorgängen, die von einer Contraction, d. i. Dichterwerden der Masse begleitet sind, Wärme im Betrage von 2·27 Calorien producirt. Die Farbe des festen Schwefels hängt von der Temperatur ab; je höher diese, um so intensiver gefärbt erscheint die Substanz. Unterhalb 0° ist der Schwefel fast farblos. Beim Reiben wird er stark elektrisch, eine Eigenschaft, welche bekanntlich schon den gelehrten Magdeburger Bürgermeister, Otto v. Guericke (1602—1686), veranlaßt hat, ihn zur Construction der ersten Elektrisirmaschine zu verwenden.

Der Schwefel schmilzt bei 112°*) zu einer klaren bernsteingelben Flüssigkeit, welche bei weiterem Erhitzen durch Grün in dunkles Braunroth übergeht, so daß die geschmolzene Masse in der Nähe des Siedepunktes des Schwefels fast schwarz erscheint. Beim Ansteigen der Temperatur wird die anfangs leichtbewegliche Flüssigkeit immer zäher, so daß man in der Nähe von 260° angekommen, das Gefäß umkehren kann, ohne daß etwas herausfließt; bei weiterer Temperaturerhöhung wird das Liquidum wieder dünnflüssig. Die Veränderungen in der Consistenz und in der Farbe des geschmolzenen Schwefels scheinen — und dies wird auch durch gewisse Wärmeerscheinungen, auf die hier nicht eingegangen werden kann, bestätigt — mit dem Uebergange des krystallisirten in den amorphen Schwefel zusammenzuhängen. Bei 447° verwandelt er sich in einen braunen Dampf. Wird das Erhitzen bei Luftzutritt vorgenommen, so entzündet sich der Schwefel und verbrennt mit blauer Flamme unter Verbreitung des bekannten, vom entstandenen Verbrennungsproducte SO_2, Schwefeldioxyd, herrührenden Geruches. Der Schwefel verbindet sich mit manchen Körpern schon bei gewöhnlicher Temperatur, so mit Quecksilber beim Zusammenreiben und mit anderen feingepulverten Metallen unter starkem Drucke. Der Schwefeldampf ist so reactiv, daß er auf alle Metalle, oft unter Feuererscheinung, einwirkt.

Darstellung des reinen Schwefels aus dem natürlichen. Um die im Schwefel enthaltenen erdigen Beimengungen zu entfernen, werden aus dem Rohschwefel meilerartige Haufen gebaut, die mit Erde überdeckt werden; der Schwefel wird entzündet und während der eine Theil verbrennt, schmilzt der andere und läuft — die schwer schmelzbaren Beimengungen zurücklassend — in Gruben zusammen. Auch gewinnt man ihn in der Nähe von Girgenti in Sicilien durch Aussaigern in einer Art sehr einfacher Tiegelöfen (Fig. 98). Der Schwefel sammelt sich im unteren Theile des Ofens an und fließt durch eine Rinne in einen nassen hölzernen Kübel oder in eine gemauerte Grube ab. Ferner gewinnt man noch den Schwefel durch eine unvollkommene Destillation in

*) Der Schmelzpunkt scheint indes bei den verschiedenen Modificationen nicht ganz gleich zu sein.

vasenartigen irdenen Töpfen, welche in eine Art Galeerenofen eingemauert sind. Der so dargestellte Rohschwefel ist noch sehr unrein, indem er noch 10 bis 15 Procent erdige Verunreinigungen enthält, weshalb er durch Umschmelzen und nochmalige sorgfältige Destillation gereinigt wird. Zu diesem Zwecke dient folgende Einrichtung, welche gestattet, das Läutern

Fig. 98.

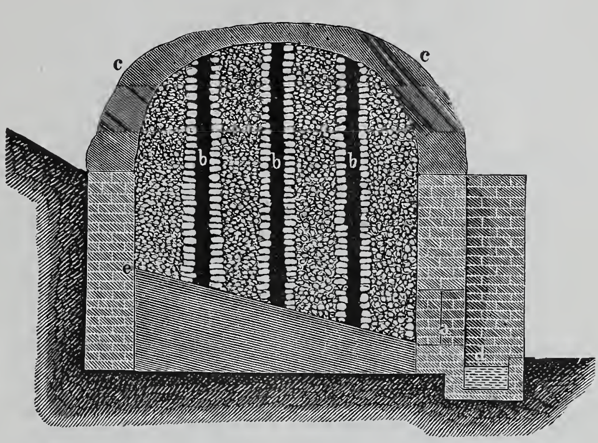


Fig. 99.

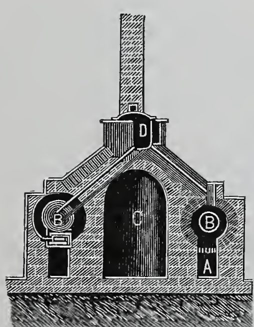
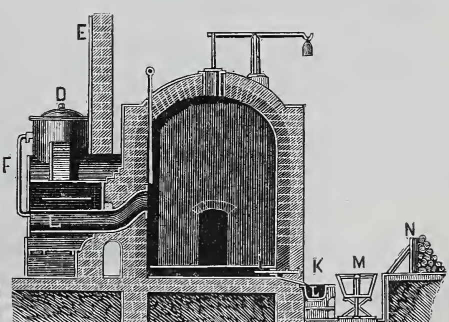


Fig. 100.



und Destilliren des Schwefels mit einander zu verbinden. Durch die Feuerungen A (Fig. 99 u. 100) werden zunächst die gußeisernen Cylinder B und B erhitzt, von hier entweicht die Verbrennungsluft durch die Canäle zu dem Läuterkessel D, schmilzt hier den Schwefel und zieht von hier nach dem Schornstein E. Der Schmelzkessel ist 1 Meter tief und von gleichem Durchmesser und steht durch die mit Hähnen versehenen Röhren F mit den Cylindern in Verbindung. Die Cylinder-Retorte mündet durch den eisernen Ansatz B in die große, 80 bis 100 Kubikmeter fassende Verdichtungskammer

C. Die Mündung kann durch einen Schieber abgesperrt werden. Soll die Destillation beginnen, so wird jeder Cylinder, welcher 1·5 Meter Länge und 0·5 Meter Durchmesser hat, mit 300 bis 350 Kilogramm Schwefel gefüllt, die Oeffnung nach außen durch den eisernen Deckel dicht geschlossen und hierauf mit dem Feuern eines Cylinders begonnen. Sobald die Hälfte des Schwefels hier abdestillirt ist, wird auch der andere geheizt, so daß nunmehr ununterbrochen die Destillation fortgesetzt werden kann. Da die Temperatur in der Kammer sehr rasch steigt, so befindet sich im Schlußsteine des Gewölbes eine Oeffnung, die der Luft einen Ausweg gestattet. Jede Destillation dauert acht Stunden, so daß alle vier Stunden einer der beiden Cylinder gefüllt wird. Sobald sich genügend Schwefel auf dem Boden der Kammer angesammelt hat, beginnt man den Schwefel zu stechen, d. h. man öffnet durch die konische Stange K das Stichloch der eisernen Schlußplatte und läßt einen Theil des Schwefels in den Anwärmekessel L abfließen, um ihn von hier aus durch Handarbeit in Stangenschwefel umzugießen. In neuerer Zeit stellt man auch Schwefel durch Destillation von Schwefelkies in irdenen Röhren dar; so in Böhmen und am Harz, doch ist dieser Schwefel der unreinste, indem ihm Selen und Arsensulfid beigemengt sind. Wird die Temperatur der Condensationskammer beim Destilliren des Schwefels niedrig gehalten, so verdichtet sich der Schwefeldampf in der unter dem Namen Schwefelblumen bekannten pulverigen Form. Endlich sucht man den Schwefel aus den Abfällen gewisser Fabrikationszweige, z. B. der Gasfabrikation, der Sodafabrikation, wieder zu gewinnen.

Anwendung. Der Schwefel wird in den Gewerben vielfach gebraucht: zum Abformen, zum Dichten von Röhrenleitungen, in der Zündhölzchenfabrikation, zur Erzeugung der Schwefelsäure, zum Vulcanisiren des Kautschuks, in der Weinwirtschaft zum Schwefeln der Fässer, zum Conserviren des Hopfens, in der Fabrikation gewisser Theerfarben, als Medicament u. s. w.

Schwefelwasserstoff.

Volumgewicht = 17, Moleculargewicht = 34, Molecularformel = H_2S.

Vorkommen. Schwefelwasserstoff findet sich in den Gasen, die den Vulcanen entströmen und in den Schwefelwässern vor. Alle Eiweißkörper liefern bei der Fäulniß Schwefelwasserstoff.

Eigenschaften. Die Verbindung ist ein farbloses, äußerst leicht entzündliches Gas, das intensiv nach faulen Eiern riecht und eingeathmet giftig wirkt. Diese Wirkung wird dadurch veranlaßt, daß der rothe Blutfarbstoff, dessen Function in der Aufnahme von Sauerstoff in der Lunge und weiterhin in der Unterhaltung der im lebenden Thierkörper sich abspielenden Oxydationsprocesse besteht, sich mit Schwefelwasserstoff zu einer Verbindung vereinigt, die zur Sauerstoffaufnahme nicht mehr befähigt ist.

Schwefelwasserstoff verdichtet sich bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Drucke von 14 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei —85° zu einer weißen krystallinischen Masse erstarrt. Wasser löst davon sein drei- bis vierfaches Volum, indem es dabei dessen Geruch annimmt; bei Zutritt der Luft wird der Schwefelwasserstoff im »Schwefelwasserstoffwasser« unter Ausscheidung von Schwefel oxydirt: $H_2S + O = H_2O + S$.

Schwefelwasserstoffwasser reagirt deutlich sauer und da auch im Schwefelwasserstoff 1 oder 2 Atome H durch Metalle leicht versetzt werden können, darf er als Säure angesehen werden. In dem einen Fall entstehen durch diese Substitution Hydrosulfide, z. B. Na — S — H Natriumhydrosulfid, in dem anderen Sulfide, z. B. Na_2S Natriumsulfid.

Wie schon die Oxydation des Schwefelwasserstoffwassers durch Luft bei gewöhnlicher Temperatur zeigt, sind die beiden Wasserstoffatome der Verbindung sehr geneigt, und zwar mehr als der Schwefel, in das zugehörige Oxyd überzugehen. Dies zeigt sich auch daran, daß Schwefelwasserstoff bei ungenügendem Luftzutritt hauptsächlich bloß zu Wasser und freiem Schwefel, der sich als feiner Staub ausscheidet, verbrennt. Dies läßt sich zeigen, indem man einfach das in einem hohen, nicht sehr weiten Cylinder enthaltene Gas entzündet. Die blaue Flamme steigt bis zum Boden des Gefäßes herab, wo nicht mehr genug Sauerstoff vorhanden ist, um das Gas vollständig zu verbrennen. Die Innenwand des Cylinders bedeckt sich daher mit einer gelben Ausscheidung von Schwefel. Oder man hält eine kalte Porzellanschale in eine Schwefelwasserstoffflamme, dieselbe beschägt sich mit Schwefel, so wie bei einer gewöhnlichen Flamme mit Ruß.

Schwefelwasserstoff entzieht anderen sauerstoffreichen Körpern einen Theil ihres Sauerstoffes, wobei sich mitunter die Temperatur bis zur Entzündung steigert. So wird Schwefelwasserstoff durch rauchende Salpetersäure oder durch trockenes Bleihyperoxyd, PbO_2, entflammt. Dem Schwefeldioxyd wird unter Abscheidung von Schwefel der Sauerstoff entzogen.

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + S_2.$$

Daß Schwefelwasserstoff beim Zusammentreffen mit Brom und Jod in wässeriger Lösung, unter Abscheidung von Schwefel, in die betreffende Halogenwasserstoffsäure übergeht, wurde bereits früher gezeigt.

Ergänzend bemerken wir hier, daß auch Chlor eine analoge Wirkung ausübt, und daß bei Ueberschuß der Halogene auch die Halogenverbindungen des Schwefels gebildet werden.

Darstellung. Der Schwefelwasserstoff wird in den Laboratorien sehr oft zu analytischen Zwecken benützt und hierzu gewöhnlich aus Eisensulfür (Einfachschwefeleisen), FeS, und verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure dargestellt. Dabei bildet sich neben dem Gase Eisenvitriol, $FeSO_4$, oder Eisenchlorür, $FeCl_2$.

$$FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4$$

$$FeS + 2HCl = H_2S + FeCl_2.$$

Das hierzu nöthige Schwefeleisen wird durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Eisen in dem durch die Formel gegebenen Gewichtsverhältnisse dargestellt. Meist enthält es noch metallisches Eisen, so daß der daraus entwickelte Schwefelwasserstoff infolge der Einwirkung der verdünnten Säure auf das Metall wasserstoffhältig ist. Die Apparate, die man zur Schwefelwasserstoffentwicklung benützt, sind dieselben, wie sie bei der Darstellung des Wasserstoffes bereits beschrieben wurden.

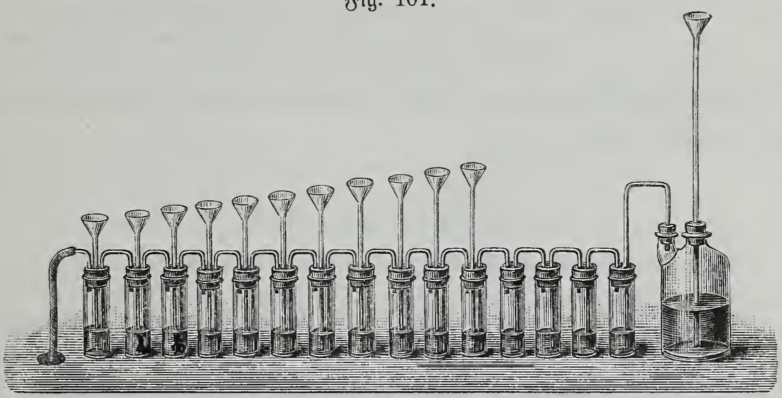
Das Gas wird immer nur in gewaschenem Zustande, d. h. nachdem es ein Gefäß mit Wasser passirt hat, verwendet.

Bei gerichtlich chemischen Untersuchungen, wo namentlich besondere Rücksicht darauf genommen werden muß, daß alle verwendeten Reagentien frei von Verunreinigungen sind, die zu Irrungen Anlaß geben könnten, müssen auch zur Schwefelwasserstoffentwicklung Materialien genommen werden, welche namentlich arsenfrei sind. Denn es hat sich gezeigt, daß Schwefelwasserstoff, aus arsenhaltigem Schwefeleisen oder arsenhaltiger Säure entwickelt, unter gewissen Umständen und gerade in den zu prüfenden Lösungen Schwefelarsen abscheidet, auch dann, wenn diese arsenfrei waren. Für solche Zwecke ist die Anwendung von reinem Schwefelzink, ZnS, oder Schwefelantimon, Sb_2S_3, empfohlen werden.

Anwendung des Schwefelwasserstoffes. Der Schwefelwasserstoff ist ein wichtiges Mittel zur Scheidung der Metalle bei der qualitativen und quantitativen Analyse. Diese lassen sich in drei große Gruppen theilen, je nachdem sie durch Schwefelwasserstoff aus ihren Lösungen bei Gegenwart von freien Säuren, oder nur bei Gegenwart von freien Basen oder endlich gar nicht gefällt werden. Zur ersten Gruppe gehören Gold, Platin, Arsen, Zinn, Antimon, Silber, Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismuth, Cadmium; zur zweiten Kobalt, Nickel, Mangan, Eisen, Zink. Chrom und Aluminium werden zwar nicht durch den Schwefelwasserstoff, wohl aber durch das zum Alkalisch machen der Lösung verwendete Ammoniak gefällt, so daß sie immer dem in der alkalischen Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlage beigemengt sind. In die dritte Gruppe sind einzureihen: Baryum, Calcium, Strontium, Magnesium, Kalium, Natrium. Bei dieser Aufzählung sind die selteneren Metalle nicht berücksichtigt. Wenn daher irgend eine zu untersuchende Probe, gelöst und mit Salzsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, einen Niederschlag liefert, so ist eines der Metalle der ersten Gruppe vorhanden, im entgegengesetzten Falle aber die ganze Gruppe ausgeschlossen. Um zu prüfen, ob eines der Metalle der zweiten Gruppe zugegen ist, wird entweder nach genügend langem Einleiten von Schwefelwasserstoff vom erhaltenen Niederschlage abfiltrirt und die durch das Filter gelaufene Flüssigkeit, das Filtrat, zur weiteren Prüfung verwendet oder die ursprüngliche Lösung, falls constatirt wurde, daß Schwefelwasserstoff keine Fällung in derselben bewirkt hat. Statt die Flüssigkeit nun mit Ammoniak etwa alkalisch zu machen und dann Schwefelwasserstoff einzuleiten, welcher mit dem Ammoniak ohnehin Schwefelammonium $(NH_4)_2S$,

bilden würde,*) fügt man Ammoniak bis zum Aufhören der sauren Reaction und dann Schwefelammonium hinzu. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so sind Körper der zweiten Gruppe vorhanden, anderenfalls aber nicht. Im Filtrate des Schwefelammoniumniederschlages oder in der ursprünglichen Lösung können, wenn weder Schwefelwasserstoff noch Schwefelammonium Niederschläge bewirkt haben, Körper der dritten Gruppe vorhanden sein. Schon die Farbe der erhaltenen Niederschläge gibt mitunter Anhaltspunkte zur Erkennung der einzelnen Metalle. So sind die Sulfide (und um solche handelt es sich) von Gold, Platin, Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Kobalt, Nickel, Eisen schwarz gefärbt, das Schwefelwismuth braun, das Zinnsulfür SnS braun, Zinnsulfid SnS_2 hingegen schmutziggelb. Arsen und Cadmium werden schön citronengelb, Antimonverbindungen orange-

Fig. 101.



gelb gefällt; Schwefelmangan scheidet sich fleischfarben aus und Schwefelzink weiß.

Diese drei großen Gruppen von Metallen werden nach ihrem Verhalten zu anderen Reagentien in Untergruppen getheilt. So die erste in Sulfide, die in Schwefelammonium löslich sind: Platin, Gold, Zinn, Arsen, Antimon, und solche, deren Schwefelverbindungen sich in diesem Reagens nicht lösen. Diese zweite Untergruppe zerfällt wieder in zwei Abtheilungen, je nachdem die Verbindungen der hierhergehörigen Metalle schon aus der ursprünglichen Lösung durch Salzsäure als unlösliche Chloride gefällt werden oder nicht u. s. w. Man ist hierdurch imstande, den Kreis von Stoffen, auf welche in einem besonderen Falle Rücksicht zu nehmen ist, immer enger zu ziehen und schließlich innerhalb der kleinen Gruppen durch Anwendung von Reagentien die charakteristischen Niederschläge oder eigenthümlichen Färbungen hervorrufen, oder durch das Verhalten gegen die Flamme und ähnliche Mittel die einzelnen Körper zu erkennen.

*) $2NH_3 + H_2S = (NH_4)_2S$.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Metallsalzlösungen und das Aussehen der dabei auftretenden Niederschläge kann in sehr anschaulicher Weise durch den vorstehend abgebildeten Apparat demonstrirt werden (Fig. 101). Der Schwefelwasserstoff passirt, nachdem er gewaschen worden ist, die einzelnen mit den angesäuerten Salzlösungen gefüllten Gefäße, von denen jedes einen doppelt durchbohrten Stopfen mit einer bis auf den Boden reichenden Zu- und unterhalb des Stopfens mündenden Ableitungsröhre für den Schwefelwasserstoff versehen ist. Die Stopfen jener Gläser, welche die Metallsalze der zweiten großen Gruppe enthalten, besitzen überdies noch eine dritte Bohrung, durch welche bis auf den Boden reichende Trichterröhren eingeführt sind. Leitet man Schwefelwasserstoff durch den ganzen Apparat, so sieht man alsbald, und zwar in dem, dem Entwicklungsapparate zunächst stehenden Cylinder zuerst die Niederschläge der Schwefelmetalle entstehen. Vom Kobaltcylinder an bleiben die Fällungen aus, so lange man nicht durch die Trichterröhren Ammoniak in genügender Menge zugefügt hat. Die Bildung der Metallsulfide auf nassem Wege durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes mag durch folgende Gleichung verdeutlicht werden, welche typische Bedeutung hat:

$$Cu\,Cl_2 + H_2\,S = Cu\,S + 2\,H\,Cl.$$

Wasserstoffdisulfid, $H_2\,S_2$.

Diese dem Wasserstoffsuperoxyde analoge Verbindung scheidet sich in feinen Oeltröpfchen aus, wenn man eine Lösung von Calciumsulfid in concentrirte Salzsäure einfließen läßt. Die von dem Oele milchig getrübte Flüssigkeit wird in einen, mit Hahn versehenen Glastrichter gebracht, in dessen Spitze sich das schwere Oel allmählich ansammelt, worauf es durch Oeffnen des Hahnes abgelassen werden kann. Das Calciumdisulfid ist neben anderen Schwefelverbindungen des Calciums in jener orangegelben Flüssigkeit enthalten, die man durch Kochen von 1 Gewichtstheil gebrannten und gelöschten Kalkes mit 2 Theilen Schwefel und 16 Theilen Wasser erhält. Die Bildung des Wasserstoffdisulfides geht nach der Gleichung

$$Ca\,S_2 + 2\,H\,Cl = Ca\,Cl_2 + H_2\,S_2$$

vor sich. Das Wasserstoffdisulfid ist ein gelbes öliges Liquidum von eigenthümlich widrigem, schwefelartigem Geruche. Auf der Haut erzeugt es, so wie Wasserstoffsuperoxyd, einen weißen Fleck. Durch alle jene Substanzen, durch welche das Wasserstoffsuperoxyd in Sauerstoff und Wasser zerfällt, wird $H_2\,S_2$ in Schwefelwasserstoff und Schwefel zerlegt. Dieselbe Veränderung erfährt es überdies durch längere Berührung mit Wasser. Es hat bisher keine technische Verwendung gefunden.

Schwefeldioxyd.

Volumgewicht = 31·95, Moleculargewicht = 63·90, Molecularformel: $S\,O_2$.

Vorkommen. Schwefeldioxyd, das stechend riechende Gas, das beim Verbrennen des Schwefels entsteht, findet sich in der Natur unter den vulcanischen Gasen vor. Da es nicht bloß beim Verbrennen des Schwefels selbst, sondern einer jeden sauerstoffarmen Schwefelverbindung entsteht, bildet es auch einen Bestandtheil der Verbrennungsproducte der meist solche Schwefelverbindungen enthaltenden Steinkohlen. Ja, selbst bei der Verbrennung von »gereinigtem« Leuchtgase, welches, um den darin enthaltenen Schwefelwasserstoff abzugeben, bei seiner Darstellung eine Kammer mit Laming'scher Masse, einem Gemenge von Eisenvitriol und Kalk, passiren muß, entsteht Schwefeldioxyd. Denn die Laming'sche Masse vermag, indem sich in derselben Schwefeleisen bildet, dem Leuchtgase nur den Schwefelwasserstoff, nicht aber andere flüchtige kohlenkoffhältige Schwefelverbindungen zu entziehen. Die Luft geschlossener Räume, in welcher durch längere Zeit Leuchtgasflammen brennen, wird daher immer merkliche Mengen von Schwefeldioxyd und infolge weiterer Oxydation desselben von Schwefelsäuredampf enthalten.

Eigenschaften. Schwefeldioxyd bildet ein farbloses, die Schleimhäute der Augen und der Athmungsorgane heftig reizendes Gas, welches bereits bei -10^0 C. ohne Anwendung von Druck zu einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit condensirt wird, die beiläufig $1^1/_2$ mal schwerer ist wie Wasser. Im luftleeren Raume rasch verdampfend, läßt sie die Temperatur bis auf -65^0 herabsinken. Wir haben bereits gesehen, wie diese starke Abkühlung bei der Verflüssigung schwer coërcibler Gase, nach dem Verfahren von Pictét und bei der künstlichen Eisbereitung vermittelst der Pictét'schen Eismaschinen benützt wird. Bei -70^0 erstarrt das flüssige Schwefeldioxyd zu einer krystallinischen Masse. Wasser löst bei 0^0 80 Volumina des Gases auf, indem es dabei seinen Geruch und seine sauren Eigenschaften annimmt. Man betrachtet diese Flüssigkeit als eine Auflösung der eigentlichen schwefeligen Säure, $H_2 SO_3$, in Wasser, das Schwefeldioxyd aber als Anhydrid dieser Säure.

$$S O_2 + H_2 O = H_2 S O_3.$$

Die schwefelige Säure ist zwar bisher in reinem Zustande noch nicht isolirt worden, ihre Existenz steht aber unzweifelhaft fest, da die erwähnte wässerige Lösung mit Basen Salze der hypothetischen (angenommenen) schwefeligen Säure — Sulfite — bildet, z. B. $Na H S O_3$, saures schwefeligsaures Natrium, (saures Natriumsulfit, Natriumhydrosulfit) und $Na_2 S O_3$, neutrales Natriumsulfit.

Die wässerige schwefelige Säure ist eine leicht oxydable Substanz, schon der Sauerstoff der Luft wandelt sie in die sauerstoffreichere Schwefelsäure um.

$$H_2 S O_3 + O = H_2 S O_4.$$

Daraus erklärt sich die in den Gewerben schon seit langer Zeit benützte bleichende Wirkung derselben. Viele organische Farbstoffe werden durch Entziehung von Sauerstoff oder durch Zufuhr von Wasserstoff in ungefärbte

Verbindungen verwandelt. Wie die schwefelige Säure sauerstoffentziehend wirken kaun, ist aus der letztgegebenen Gleichung zu ersehen. Schwefeldioxyd kann aber auch bei Gegenwart von Wasser die Bildung von Wasserstoff bewirken, der sich dann mit der gefärbten organischen Verbindung zu einer farblosen vereinigt.

$$H_2SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + H_2.$$

In manchen Fällen tritt die schwefelige Säure selbst mit den Molecülen der gefärbten Verbindung zu einer neuen farblosen zusammen. Wird beispielsweise die wässerige Lösung des bekannten Theerfarbstoffes Fuchsin mit schwefeliger Säure versetzt, so wird die ursprünglich prachtvolle rothe Flüssigkeit bald bis auf eine gelbliche Nuance entfärbt, indem sich die wenig gefärbte fuchsin-schwefelige Säure bildet. Daß in einigen Fällen wenigstens die Bleichung von Pflanzenfarbstoffen durch schwefelige Säure auf einen Reductionsproceß zurückzuführen ist, läßt sich leicht zeigen, indem man dieselbe durch Einwirkung eines Oxydationsmittels auf den gebleichten Körper wieder rückgängig macht. In feuchtem Chlor kennen wir bereits ein solches Oxydationsmittel. Wird nun etwa eine frische rothe Rose in ein mit Schwefeldioxyd gefülltes Gefäß gehängt, so wird sie bald vollkommen weiß, nimmt aber ihre ursprüngliche Farbe vorübergehend an, wenn man sie mit Chlorgas in Berührung bringt. Chlorgas regenerirt demnach den ursprünglich rothen Farbstoff der Blumenblätter, das Anthokyan, allerdings nur, um es dann durch weitergehende Oxydation wieder zu bleichen.

Auch trockenes Schwefeldioxyd kann unter Umständen, z. B. in Berührung mit fein vertheiltem Platin, bei erhöhter Temperatur Sauerstoff aufnehmen, wobei es in Schwefeltrioxyd SO_3 oder das Anhydrid der Schwefelsäure übergeht. Diese Wirkung des Platins beruht auf seiner Fähigkeit, auf seiner Oberfläche Sauerstoff zu verdichten und ihn wirksamer zu machen, als er es in gewöhnlichem gasförmigen Zustande ist. Diese Eigenschaft befähigt ja auch den Platinschwamm, Wasserstoff zu entzünden.

Darstellung. Die einfachste Art, Schwefeldioxyd darzustellen, besteht in der Verbrennung entweder von Schwefel oder auch eines Schwefelmetalls. So liefert das natürliche Schwefeleisen, FeS_2, oder Schwefelkies, bei Luftzutritt erhitzt, Schwefeldioxyd und Eisenoxyd.

$$2FeS_2 + 11O = Fe_2O_3 + 4SO_2.$$

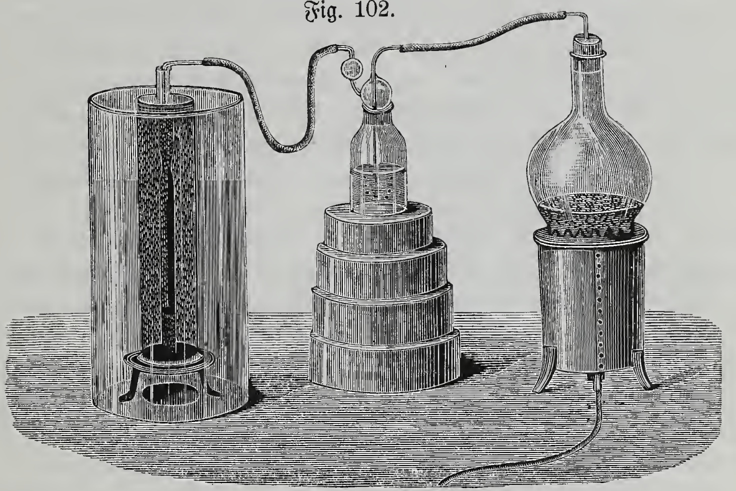
Beide Methoden werden in den Schwefelsäurefabriken im allergrößten Maßstabe in Anwendung gebracht. Der das Schwefeldioxyd liefernde Apparat ist ein Ofen, in welchem Schwefel oder Schwefelkies verbrannt wird. Zur Darstellung im Kleinen, in den Laboratorien, benützt man die Fähigkeit einer Anzahl von Substanzen, in der Hitze der Schwefelsäure Sauerstoff zu entziehen. Dies kann geschehen durch Einwirkung von Kupfer oder Quecksilber, von Kohle oder von Schwefel auf die Schwefelsäure. Die Metalle werden dabei in Metalloxyde und diese durch die überschüssige Schwefelsäure in die entsprechenden Sulfate umgewandelt. Die Kohle geht in Kohlen=

dioxyd über, und der Schwefel wird zu Schwefeldioxyd oxydirt, während er gleichzeitig die Schwefelsäure zur selben Verbindung reducirt. Diesen Darstellungen von Schwefeldioxyd liegen demnach folgende Reactionen zugrunde:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$$
$$C + 2H_2SO_4 = CO_2 + 2H_2O + SO_2$$
$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O.$$

Zur Darstellung dient der in Figur 102 abgebildete Apparat. Die durch die zweite Gleichung veranschaulichte Reaction liefert bloß ein Gemenge von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd, welches indes für viele Zwecke gerade so brauchbar ist wie die reine Verbindung. Soll das Schwefeldioxyd in flüssiger Form erhalten werden, so wird es durch eine Röhre ge-

Fig. 102.



leitet, die durch eine Kochsalz-Eismischung stark abgekühlt ist. Diese ist in der Zeichnung links dargestellt.

Anwendung des Schwefeldioxydes. Man benützt die Verbindung zum Bleichen von Stroh, Wolle, Seide, Badeschwämmen, des Holzstoffes in der Papierfabrikation u. s. w. Immer muß darauf gesehen werden, daß das Schwefeldioxyd aus den gebleichten Objecten durch Waschen mit Wasser wieder vollständig entfernt wird, weil es, darin zurückbleibend, durch den Sauerstoff der Luft allmählich zu Schwefelsäure oxydirt werden würde, welche auf die meisten organischen Substanzen zerstörend einwirkt. Der Verwendung zum Conserviren des Hopfens und in der Weinwirtschaft ist bereits früher gedacht worden; ebenso als Kälteerzeugungsmittel und als Ausgangsmaterial bei der Fabrikation der Schwefelsäure. Bis zu einem gewissen Grade kommen dem Schwefeldioxyd auch desinficirende Eigenschaften zu, dieselben wurden indes, wie neuere bacteriologische Untersuchungen gezeigt haben, bisher sehr überschätzt.

Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid).

$$SO_3 \text{ oder } O = S \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$$

Volumgewicht = 40, Moleculargewicht = 80.

Diese Verbindung entsteht, wenn man Schwefeldioxyd, gemengt mit Sauerstoff, beide in vollkommen trockenem Zustande, durch eine Röhre leitet, in welcher Platinschwamm erhitzt wird. Die kühl gehaltene Vorlage, in der sich das Schwefeltrioxyd verdichten soll, muß gegen die Feuchtigkeit der Luft sorgfältig geschützt werden, da die Substanz außerordentlich begierig Wasser anzieht.

Unter Platinschwamm versteht man das in lockerer Form auftretende metallische Platin, welches beim Glühen gewisser Platinverbindungen zurückbleibt. Der Platinschwamm und noch viel leichter das staubförmig-feinvertheilte Platin (Platinmoor) werden wegen ihrer bereits erwähnten Fähigkeit, große Mengen von Sauerstoff an ihrer Oberfläche zu verdichten und zu bewirken, daß er sich leicht mit Substanzen vereinigt, auf die er sonst ohne Einwirkung bleibt, häufig als Sauerstoffüberträger angewendet.

Bei der Darstellung des Schwefeltrioxydes, sowie auch bei anderen ähnlichen, in der Hitze durchzuführenden Oxydationen, verändert sich der Platinschwamm nur insoweit, als er dichter und seine Oberfläche kleiner wird, und in demselben Maße vermindert sich auch seine Wirksamkeit. Stünde dieser Umstand nicht hindernd im Wege, so könnte man mit einer relativ kleinen Menge von Platin unbegrenzte Mengen von Schwefeltrioxyd erzeugen; und da dieses mit Wasser sich zu Schwefelsäure verbindet, als Sauerstoffquelle aber die Luft dienen könnte, wäre dies die rationellste Darstellungsweise der Schwefelsäuren.

Schwefeltrioxyd vereinigt sich nicht bloß mit Wasser zu Schwefelsäure, die Reaction ist auch umkehrbar: Schwefelsäure geht durch Entziehung von Wasser in Schwefeltrioxyd über. Es gibt nur noch eine einzige Substanz, welche die Elemente des Wassers fester gebunden enthält als die Schwefelsäure, es ist dies die Metaphosphorsäure HPO_3, deren Anhydrid, das Phosphorpentoxyd uns bereits einmal vorgekommen ist. Erhitzt man nun ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure mit Phosphorpentoxyd, so wird dieses, jener die Elemente des Wassers entziehen und Schwefeltrioxyd gebildet werden.

$$H_2SO_4 + P_2O_5 = SO_3 + 2HPO_3.$$

Endlich kann Schwefeltrioxyd aus der »Nordhäuser Schwefelsäure« (rauchende Schwefelsäure, rauchendes Vitriolöl) durch gelindes Erhitzen gewonnen werden. Die rauchende Schwefelsäure enthält neben der gewöhnlichen Schwefelsäure, H_2SO_4, auch Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$, welche beim Erhitzen leicht in H_2SO_4 und SO_3 zerfällt. Das bereits bei 46° siedende Schwefeltrioxyd verflüchtigt sich und wird in der kaltgehaltenen,

gegen Feuchtigkeit geschützten Vorlage, in Form schöner, seidenglänzender Krystallnadeln, die bei 16° schmelzen, condensirt.

Die **Nordhäuser Schwefelsäure**, von dem Orte so genannt, wo sie hauptsächlich erzeugt wurde, wird gewonnen, indem man Eisenvitriol $FeSO_4 + 7H_2O$ an der Luft erhitzt (röstet) und dann bei stärkerer Hitze aus thönernen Retorten destillirt. Durch das Rösten des Eisenvitriols verlieren je 2 Molecüle desselben 13 von ihren 14 Molecülen Krystallwasser, gleichzeitig nimmt er, wenn der Röstproceß entsprechend durchgeführt worden ist, Sauerstoff aus der Luft auf und verwandelt sich in basisches Ferridsulfat, $Fe_2(SO_4)_2(OH)_2$, welches bei der darauffolgenden Destillation Eisenoxyd, Fe_2O_3, Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd bildet. Die beiden letzteren destilliren über und vereinigen sich während des Erkaltens zu Pyroschwefelsäure. Gewöhnlich wird in die Vorlage vorher englische Schwefelsäure, H_2SO_4, gebracht, welche die Pyrosäure aufzulösen bestimmt ist. Das Eisenoxyd, mit einer alten alchymistischen Bezeichnung Caput mortuum (Todtenkopf) benannt, bleibt als schöne rothe Masse in der Retorte zurück und wird als Eisenroth, Polirroth, Röthel in bekannter Weise verwendet. Die Darstellung der Nordhäuser Schwefelsäure wird durch folgende Gleichung illustrirt:

a) $2FeSO_4 + H_2O + O = Fe_2(SO_4)_2(OH)_2$

b) $Fe_2(SO_4)_2(OH)_2 = Fe_2O_3 + H_2S_2O_7.$

Die **Pyroschwefelsäure** kann in reiner Form durch Abkühlen von Nordhäuser Vitriolöl in großen Krystallen gewonnen werden, die, einmal rein, bei 35° schmelzen. Sie ist als eine Anhydrosäure der Schwefelsäure anzusehen, da sie dieser gegenüber um so viel Wasser weniger enthält, als der Hälfte des in Schwefelsäure enthaltenen Wasserstoffes entspricht.

$$2H_2SO_4 - H_2O = H_2S_2O_7.$$

Betrachten wir die Schwefelsäure als

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \gg S < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

so kann die Pyroschwefelsäure durch die Formel

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \gg S < \begin{matrix} OH \\ \\ \end{matrix} \\ \qquad\qquad O \\ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \gg S < \begin{matrix} \\ OH \end{matrix}$$

dargestellt werden. Die pyroschwefelsauren Salze, z. B. $K_2S_2O_7$, bilden sich dementsprechend durch Erhitzen von sauren Sulfaten oder Hydrosulfaten, indem aus je 2 Molecülen derselben 1 Molecül Wasser entweicht.

$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 H_2 + O.$$

Die Pyroschwefelsäure verbindet sich wieder mit Wasser zu gewöhnlicher Schwefelsäure.

$$H_2S_2O_7 + H_2O = 2H_2SO_4.$$

Diese Vereinigung mit Wasser findet unter Zischen und starker Wärmeentwicklung, geradeso wie beim Schwefeltrioxyd statt, wenn man diese Sub-

stanz in Wasser wirft. Wird umgekehrt zum Schwefeltrioxyd Wasser gebracht, so steigert sich die Heftigkeit der Reaction bis zur Explosion. Das Schwefeltrioxyd wird in Form der Nordhäuser Schwefelsäure vielfach bei der Darstellung von Theerfarben verwendet.

Näheres über Säuren, Basen und Salze.

Wir haben bereits erfahren, was man unter Säuren und theilweise auch, was man unter Basen versteht. In den Halogenwasserstoffsäuren haben wir Säuren kennen gelernt, die bloß ein durch Metallatome ersetzbares Wasserstoffatom im Molecüle enthalten. Es wurde mehrfach bereits die Schwefelsäure erwähnt, die solcher durch Metall substituirbarer Wasserstoffatome zwei besitzt, während die Phosphorsäure, $H_3 PO_4$, drei Atome davon enthält. In den Salzen $Na_2 SO_4$ und $Na_3 PO_4$ erscheinen die zwei Wasserstoffatome der Schwefelsäure und die drei Wasserstoffatome der Phosphorsäure durch Metall ersetzt. Durch den Ersatz von Wasserstoff in den Säuren vermittelst der Metallatome entstehen die Salze.

Man bezeichnet nun die Fähigkeit der Säuren, Wasserstoff gegen Metall auszutauschen, allgemein als Basicität der Säuren. Die Basicität einer Säure wird gemessen durch die Zahl der Wasserstoffatome im Molecül der Säure, die eines Ersatzes durch Metall fähig sind. Die Basicität der Halogenwasserstoffsäuren ist = 1; die des Schwefelwasserstoffes $H_2 S$, der schwefeligen Säure $H_2 SO_3$, der Schwefelsäure $H_2 SO_4$ ist = 2; die der Phosphorsäure $H_3 PO_4$ = 3, endlich die der Pyrophosphorsäure $H_4 P_2 O_7$ = 4. Mit anderen Worten ausgedrückt, ist eine Säure ein-, zwei-, drei- oder mehrbasisch, je nachdem 1, 2, 3 oder mehr Wasserstoffatome in ihrem Molecüle durch Metall ersetzt werden können. Die Basicität darf nicht etwa nach der Zahl der Wasserstoffatome, die im Molecüle überhaupt enthalten sind, sondern nur jener, die im Maximum durch Metall vertreten werden können, gemessen werden. So ist die Essigsäure $C_2 H_4 O_2$ trotz ihrer vier Wasserstoffatome bloß einbasisch, weil nur ein Wasserstoffatom von den vieren durch Metall substituirt werden kann.

Wenn bloß der Ersatz der Wasserstoffatome in den Säuren durch Metall und nicht die Substitution vermittelst metallhältiger Radicale berücksichtigt wird, sind die einbasischen Säuren fähig, bloß eine Reihe von Salzen zu bilden, da sie ja nur über ein vertretbares Wasserstoffatom im Molecüle verfügen. Solche Salze sind z. B. KNO_3 Kaliumnitrat (salpetersaures Kalium, Kaliumsalpeter), $Na C_2 H_3 O_2$ Natriumacetat (essigsaures Natrium), $Na Cl$ Natriumchlorid (Chlornatrium, Kochsalz), die sich in derselben Reihenfolge von der Salpetersäure $H NO_3$, der Essigsäure $H C_2 H_3 O_2$, Chlorwasserstoffsäure $H Cl$ ableiten. Zweibasische Säuren hingegen bilden zweierlei Reihen von Salzen, je nachdem beide Wasserstoffatome oder bloß eines von ihnen durch Metallatome ersetzt worden sind. Man nennt jene

Salze, welche sämmtlichen den Säurecharakter bedingenden Wasserstoff ersetzt enthalten, neutrale Salze, jene hingegen, bei welchen diese Substitution nur theilweise stattgefunden hat, saure Salze. Die oben angeführten Salze von einbasischen Säuren sind demnach neutrale Salze, ebenso wie die nachfolgenden Salze zweibasischer Säuren: $Na_2 SO_4$ neutrales oder secundäres Natriumsulfat (neutrales schwefelsaures Natrium, Glaubersalz), $Na_2 SO_3$ neutrales oder secundäres Natriumsulfit (neutrales schwefligsaures Natrium).

Saure Salze der Schwefelsäure, der schwefeligen Säure und anderer zweibasischer Säuren enthalten noch ein unersetztes Wasserstoffatom, wie z. B. $KHSO_4$ saures oder primäres Kaliumsulfat (saures schwefelsaures Kalium), $NaHSO_3$ saures Natriumsulfit (saures schwefligsaures Natrium). In ähnlicher Weise bilden dreibasische Säuren drei Reihen von Salzen, von denen zwei als saure Salze, die dritte als neutrale Salze zu bezeichnen sind. KH_2PO_4 wird beispielsweise das erste saure, K_2HPO_4 das zweite saure Kaliumphosphat genannt; K_3PO_4 ist das neutrale Kaliumphosphat. Im allgemeinen wird eine jede Säure mindestens so viele Reihen von Salzen bilden, als sie »saure Wasserstoffatome« besitzt. Man pflegt auch die Zusammensetzung der Salze mehrbasischer Säuren durch die Bezeichnungen primär, secundär, tertiär kenntlich zu machen, je nachdem die Substitution von ein, zwei, drei Wasserstoffatomen stattgefunden hat. In diesem Sinne werden die obgenannten Phosphate des Kaliums in derselben Reihenfolge als primäres, secundäres, tertiäres Kaliumphosphat bezeichnet. Oder endlich wird der Name des Salzes gebildet, indem man die Zahl der eingetretenen Metall- oder der nicht substituirten Wasserstoffatome durch die dem Griechischen entnommenen Sylben di- (2), tri- (3) u. s. w. anzeigt. Die Bezeichnung für 1, mono-, wird gewöhnlich weggelassen. Nach dieser Nomenclatur werden die Kaliumphosphate in gleicher Reihenfolge wie früher: Kaliumdihydrophosphat, Dikaliumhydrophosphat und Trikaliumphosphat genannt.

Die Bezeichnung »saure« oder »neutrale« Salze darf nicht etwa zur Meinung Anlaß geben, daß diese Verbindungen sich in allen Stücken wie neutrale, beziehungsweise saure Substanzen verhalten, daß sie z. B. im ersteren Falle weder rothes Lackmuspapier bläuen, noch blaues röthen, im zweiten Falle blaue Lackmustinctur immer roth färben müßten. Denn die neutralen Salze vieler Metalle, so des Eisens, Aluminiums, Zinks, Cadmiums u. s. w. verhalten sich in ihren wässerigen Auflösungen gegen Lackmus wie saure Körper, andere wieder, wie das Natriumacetat, reagiren schwach, das Trinatriumphosphat stark alkalisch. Ja es gibt sogar saure Salze, wie die secundären Phosphate des Kaliums und Natriums, die rothes Lackmuspapier bläuen. Die Bezeichnung »neutral« oder »sauer« darf demnach bloß auf die mehr oder minder weit vorgeschrittene Substitution des Wasserstoffes durch Metallatome bezogen werden.

In den bisherigen Beispielen für Salze wurden der Einfachheit halber nur einwertige Metalle berücksichtigt. Bei mehrwertigen ist immer daran zu

denken, daß ein bivalentes Metallatom nur an die Stelle von zwei, ein trivalentes nur an die Stelle von drei Wasserstoffatomen treten kann. Die neutralen Salze zweiwertiger Metalle mit einbasischen Säuren werden demnach nur durch Substitution von zwei Wasserstoffatomen in zwei Molecülen der Säure vermittelst des bivalenten Metallatomes gebildet werden können. In einem Molecüle einer zweibasischen Säure hingegen können beide Wasserstoffatome durch ein zweiwertiges Metallatom ersetzt werden. An der Bildung endlich von neutralen Salzen eines zweiwertigen Metalles und einer dreibasischen Säure können sich nicht weniger wie zwei Molecüle der Säure und drei Atome des Metalls betheiligen, da nur dann die Summe der in den Säuren enthaltenen sauren Wasserstoffatome der Summe der Valenzen der Metallatome gleichkommt. Dies wird durch die folgenden Beispiele deutlicher werden.

$$Ca < \begin{matrix} NO_3 \\ NO_3 \end{matrix} \quad \text{Calciumnitrat}$$

$$Ca = SO_4 \quad \text{Calciumsulfat}$$

$$\begin{matrix} Ca \\ Ca \\ Ca \end{matrix} \begin{matrix} > \\ < \\ / \end{matrix} \begin{matrix} PO_4 \\ PO_4 \end{matrix} \quad \text{Tricalcalciumphosphat.}$$

Die Basen. Jene Verbindungen, welche mit Säuren zusammengebracht, unter Aufhebung der sauren Eigenschaften derselben, imstande sind Salze zu bilden, zerfallen in zwei große Gruppen, in die Metallhydroxyde und in die Basen vom Ammoniaktypus. Die Besprechung letzterer der Erörterung der Ammoniakverbindungen vorbehaltend, wollen wir uns hier bloß mit den Metallhydroxyden oder Metallbasen beschäftigen. Sowie die Säuren durch Verbindung der Säureanhydride mit Wasser entstehen können, vereinigen sich gewisse Oxyde der Metalle mit Wasser zu Metallhydroxyden, abgesehen von anderen mehr indirecten Bildungsweisen der Metallbasen.

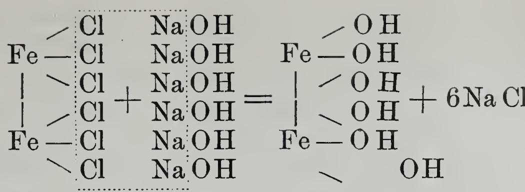
$$\underset{\text{Natriumoxyd}}{Na_2O} + H_2O = \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2NaOH}$$

$$\underset{\text{Calciumhydroxyd}}{CaO} + H_2O = \underset{\text{Calciumoxyd}}{Ca(OH)_2}$$

Indes sind nicht alle Metalloxyde fähig, sich unmittelbar mit Wasser zu Hydroxyden zu verbinden. Es ist dies namentlich dann der Fall, wenn die entstehen sollenden Hydroxyde in Wasser unlöslich sind. Wasserfreies Eisenoxyd Fe_2O_8, Aluminiumoxyd Al_2O_3, Magnesiumoxyd MgO sind Beispiele für solche Verbindungen. Um die Hydroxyde solcher Metalle darzustellen, bedient man sich der Umsetzung ihrer löslichen Salze mit den löslichen Hydroxylverbindungen anderer Metalle.

$$Mg < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} NaOH \\ NaOH \end{matrix} = Mg < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} NaCl \\ NaCl \end{matrix}$$

Magnesiumchlorid Natriumhydroxyd Magnesiumhydroxyd

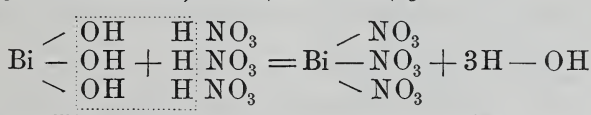


Eisenchlorid — Eisenhydroxyd

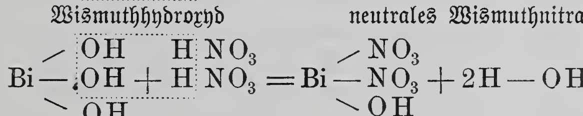
Die Metallbasen bilden mit den Säuren Salze, indem je ein Hydroxyl derselben mit je einem sauren Wasserstoffatom der Säure zu Wasser zusammentritt, und die Reste der Basen einerseits, der Säure anderseits sich vereinigen. Wenn man das, was von den Säuren übrig bleibt, nachdem man sich entweder sämmtlichen oder einen Theil ihres vertretbaren Wasserstoffes weggedacht hat, als »Säurerest« bezeichnet, kann man auch sagen: aus den Metallbasen entstehen Salze, indem ihre Hydroxyle vollständig oder auch theilweise durch äquivalente Säurereste ersetzt werden. Dem entsprechend theilt man die Basen in ein-, zwei-, drei- und mehrsäurige ein, je nachdem sie ein, zwei, drei oder mehr durch Säurereste ersetzbare Hydroxyle enthalten. Einsäurige Basen bilden mit einbasischen Säuren bloß einerlei Art von Salzen — neutrale Salze.

$$\mathrm{Na - \boxed{OH + H}\,Cl = NaCl + H - OH.}$$

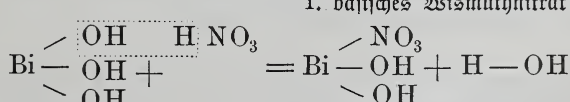
Mehrsäurige Basen bilden mit einbasischen Säuren entweder neutrale Salze, wenn alle Hydroxyle der Basen durch Säurereste ersetzt werden, oder basische Salze, wenn ein Theil derselben unersetzt bleibt.



Wismuthhydroxyd — neutrales Wismuthnitrat



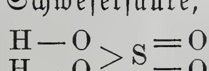
1. basisches Wismuthnitrat



2. basisches Wismuthnitrat

Die Schwefelsäure.

Englische Schwefelsäure, Vitriolöl.



Moleculargewicht = 98, Basicität = 2.

Diese, wegen ihrer vielfachen Anwendung in den Gewerben außerordentlich wichtige Verbindung, welche aller Wahrscheinlichkeit nach bereits den arabischen Alchymisten um das Jahr 1000 nach Christi herum bekannt war, ist im freien Zustande in der Natur nur selten, sehr häufig hingegen in Form ihrer Salze beobachtet worden. Sie wurde von Boussingault im Rio Vinagre, der am Vulcan Purace in den Anden entspringt, nachgewiesen. Das Wasser dieses Flusses enthält 1·11 Theile freier Schwefelsäure und 0·91 freie Salzsäure in je 10.000 Theilen. Es ist berechnet worden, daß er täglich 38.000 Kilogramm Schwefelsäure und 30.000 Kilogramm Salzsäure mit sich fortführt. Noch reicher an Schwefelsäure und Salzsäure ist eine Quelle am Paramo de Ruiz, einem Vulcan in Neu-Granada, sie enthält in 100 Theilen Wasser 5·1 Theile Schwefelsäure und 0·88 Procent Salzsäure.

Die in der Natur am häufigsten vorkommenden Sulfate sind wasserhältiges Calciumsulfat oder Gyps $CaSO_4 + 2H_2O$, wasserfreies Calciumsulfat oder Anhydrit $CaSO_4$, Baryumsulfat oder Schwerspath (auch Baryt genannt) $BaSO_4$, Natriumsulfat oder Glaubersalz $Na_2SO_4 + 10H_2O$, Magnesiumsulfat oder Bittersalz $MgSO_4 + 7H_2O$; in kleinen Mengen findet man auch die Sulfate anderer Metalle, wie Eisen, Kupfer, Zink, Blei, im Mineralreiche vor.

Der im Eiweiß enthaltene Schwefel erscheint in den Ausscheidungen des thierischen Körpers in Form von schwefelsauren Salzen, aber auch in Form von kohlenstoffhältigen Verbindungen der Schwefelsäure.

Die Bildungsweise der Säure ist eine sehr mannigfaltige. Schwefel und seine sämmtlichen sauerstofffreien und sauerstoffarmen Verbindungen geben, mit kräftigen Oxydationsmitteln bei Gegenwart von Wasser behandelt, immer Schwefelsäure. Wir wissen bereits, daß sich wässerige schwefelige Säure an der Luft freiwillig zu Schwefelsäure oxydirt. In Schwefelwasserstoffwasser, welches durch Einwirkung des Luftsauerstoffes seinen Geruch verloren hat, findet sich in kleiner Menge Schwefelsäure gelöst. Neben dem bereits erwähnten Hauptprocesse, der hier zur Bildung von Wasser und Schwefel führt, findet nämlich in untergeordnetem Betrage noch eine weitere Oxydation von Schwefel zu Schwefelsäure statt.

$$S + H_2O + 3O = H_2SO_4.$$

Nur die Oxydation des Schwefeldioxydes durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart gewisser Stickoxyde des Wassers, ist zur Darstellung der Schwefelsäure im Großen geeignet und auf eine hohe Stufe der Vollkommenheit gebracht worden.

Eigenschaften. Die reine englische Schwefelsäure bildet eine farblose, wasserhelle, ölige Flüssigkeit, welche in vollkommen wasserfreiem Zustande 1·85mal schwerer ist wie Wasser und unter theilweiser Zersetzung in Wasser und in Schwefeltrioxyd, die sich beim Erkalten wieder vereinigen, bei 338° C. siedet; sie wird unterhalb 0° fest. Mit Wasser mischt sie sich in jedem Ver-

hältnisse unter starker Erwärmung. Es ist daher Regel, beim Verdünnen von Schwefelsäure niemals Wasser in die Schwefelsäure, sondern umgekehrt, diese in jenes zu gießen; anderenfalls würde durch die starke Dampfentwicklung die Flüssigkeit umhergeschleudert werden. Auch sehr verdünnte, wässerige Lösungen der Schwefelsäure besitzen intensiv sauren Geschmack; die genügend verdünnte Schwefelsäure ist nicht giftig. Schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser soll sogar angeblich von den Arbeitern in jenen Fabriken, welche Bleipräparate erzeugen, regelmäßig als Gegengift gegen die chronische Bleivergiftung genossen werden.

Die concentrirte Schwefelsäure ist ein eminent wasserentziehendes Mittel. Gase, welche in feuchtem Zustande in dieselbe eintreten, verlassen sie vollkommen getrocknet. Viele sauerstoff- und wasserstoffhältige Verbindungen verlieren diese Elemente als Wasser, wenn sie mit der concentrirten Säure bei gewöhnlicher oder auch bei höherer Temperatur in Berührung kommen. So werden Zucker, Papier, Holz und ähnliche Substanzen von concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte unter Verlust von Wasser in schwarze kohlenstoffreiche Verbindungen umgewandelt. Sie werden, wie man gewöhnlich sagt, verkohlt, obzwar das dabei entstehende schwarze Umwandlungsproduct durchaus kein reiner Kohlenstoff ist. Dieser Art der Verkohlung von Zucker bei gelindem Erwärmen kann man sich zum Nachweise der freien Schwefelsäure bedienen.*) Eiweiß und eiweißähnliche organische Substanzen, wie Haare, Wolle, thierische Häute u. dgl., werden von Schwefelsäure gelöst. Sie wirkt daher, auf die bloße Haut gebracht, stark ätzend und muß mit Vorsicht gehandhabt werden.

Darstellung. Die Grundlage der Fabrikation der Schwefelsäure bilden eine Reihe von Processen, die sich abspielen, wenn Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Luftsauerstoff und von Wasser mit Stickoxyd NO zusammentrifft. Eine relativ kleine Menge dieses Oxydes vermag sehr große Mengen von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure umzuwandeln, indem es den Sauerstoff der Luft vorerst zu Stickstoffdioxyd NO_2 bindet, und ihn sodann wieder, in das ursprüngliche Stickoxyd übergehend, an das Schwefeldioxyd abgibt; bei Gegenwart von Wasser wird dieses nun in Schwefelsäure übergeführt. Das Stickoxyd selbst bildet sich beim Zusammentreffen von Schwefeldioxyd mit Salpetersäure

$$3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO.$$

Die weiteren Umwandlungen des Stickoxydes werden durch die nachfolgenden Gleichungen veranschaulicht.

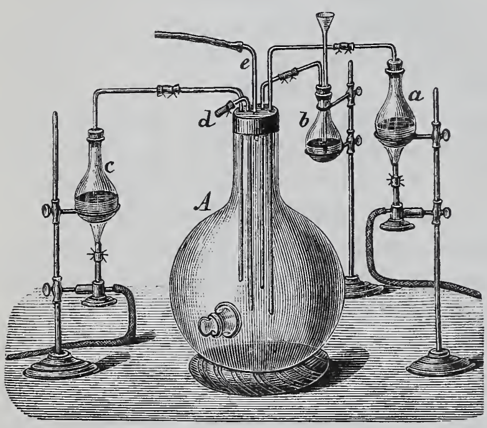
$$a)\ NO + O = NO_2,$$
$$b)\ NO_2 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO.$$

*) Zum Nachweise und zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure, gleichgiltig, ob sie frei oder gebunden ist, dient das in Wasser und Säuren unlösliche Baryumsulfat, das sich auf Zusatz von Baryumchloridlösungen zu mit HCl angesäuerten Flüssigkeiten, die Schwefelsäure oder Sulfate enthalten, als weißes feines Pulver ausscheidet.

Findet das regenerirte Stickoxyd immer genügend Sauerstoff und Wasser (als Dampf) sowie Schwefeldioxyd vor, so spielen sich in abwechselnder Folge die beiden Processe *a* und *b* immer wieder von neuem ab. Indes wird bei der Anwendung dieses Processes im Großen ein, wenn auch verhältnißmäßig geringer Antheil von Stickoxyd zu Stickoxydul N_2O, ja selbst bis zum Stickstoff reducirt, welche, unfähig sich leicht mit Sauerstoff zu verbinden, für den Proceß verloren gehen müssen. So kommt es, daß der Schwefelsäurefabrikant mit einer gegebenen Menge Salpetersäure nicht unbegrenzte Mengen Schwefelsäure zu erzeugen vermag.

Wir wollen nun eine derartige Darstellung der Schwefelsäure in Form des gewöhnlich gezeigten Schulversuches vorführen und dann auf die Einrichtungen der bestehenden Schwefelsäurefabriken etwas näher eingehen. In Figur 103 sehen wir einen großen Ballon A aus weißem Glase, welcher durch einen fünffach gebohrten Kork geschlossen ist. Durch die Bohrungen führen vier rechtwinkelig gebogene Glasröhren bis etwa in die Mitte des Ballons. Die fünfte unter dem Korke endigende Röhre e soll das Entweichen der überschüssigen Gase gestatten. Drei von den gebogenen Glasröhren verbinden den Ballon mit drei Kochkolben, von denen a zur Entwicklung von Schwefeldioxyd durch Erhitzen von Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure, b zur Darstellung von Stickoxyd aus Kupfer und verdünnter Salpetersäure, c zur Erzeugung von Wasserdampf dient. Der Kolben b ist mit einem nahe bis an den Boden reichenden Trichterrohre zum Eingießen der Salpetersäure versehen. Durch d kann vermittelst eines Blasebalges Luft eingeblasen werden. Vorerst wird der Kolben a erhitzt, bis die Entwicklung von Schwefeldioxyd beginnt, sodann schreitet man durch Eingießen von Salpetersäure in b und Erhitzen, sowie durch Kochen des in c enthaltenen Wassers zur Entwicklung von Stickoxyd und Wasserdampf und bläst Luft ein. Die gebildete Schwefelsäure verdichtet sich an den Wänden des Ballons und sammelt sich, mit Condensationswasser verdünnt, im unteren Theile des Ballons an.

Fig. 103.



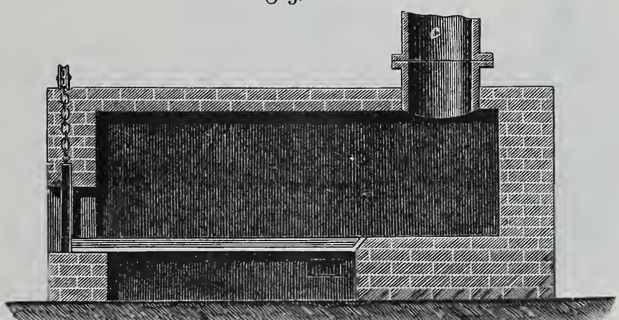
Vermittelst dieses Apparates kann man auch den fehlerhaften Gang des Schwefelsäurebildungsprocesses, der sich bei Mangel an Wasserdampf oder an Luft einstellt, zur Anschauung bringen. Zu diesem Behufe läßt man zuerst das an und für sich farblose Stickoxyd in den Ballon eintreten, wo es sich, mit der Luft zusammentreffend, sofort in rothbraun gefärbtes

Stickstoffdioxydgas umwandelt. Kommt nun Schwefeldioxyd und sehr wenig Wasserdampf in den Ballon, so sieht man vom Boden aus eine eisblumenartige Krystallisation die ganze innere Wand des Gefäßes überziehen. Diese Krystalle sind unter dem Namen Bleikammernkrystalle bekannt und nach der Formel

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \gg S < \begin{matrix} O-N=O \\ O-H \end{matrix} \text{ oder } HSNO_5$$

zusammengesetzt. Beim Zusammentreffen mit Wasser verwandeln sie sich, indem gleichzeitig Stickoxyd gebildet wird, in Schwefelsäure. Läßt man daher nach dem Auftreten der Bleikammerkrystalle viel Wasserdampf und Luft zutreten, so zerfließen sie zu einer gelblichen Flüssigkeit und das Innere des Ballons erfüllt sich mit rothbraunem Stickstoffdioxyd, welches aus dem vorerst entstandenen Stickoxyd und aus Sauerstoff gebildet wurde. Würde zwar

Fig. 104.



genügend Wasserdampf, Schwefeldioxyd und Stickoxyd zugeführt, aber zu wenig Luft, so würde die Bildung von Schwefelsäure sehr bald aufhören und durch weiter gehende Reduction entstandenes Stickoxydul, Stickstoff, unverändertes Stickoxyd und Schwefeldioxyd ohne Einwirkung nebeneinander bestehen. In dem Momente, wo man wieder Luft einläßt, sieht man sofort wieder das rothbraune Stickstoffdioxyd sich bilden, und nun nimmt die Schwefelsäurebildung wieder ihren Fortgang.

Bei der Fabrikation der Schwefelsäure im Großen wird die schwefelige Säure entweder durch Verbrennen von Schwefel oder Schwefelkies erzeugt. Vermittelst einer gut wirkenden Esse, welche die ganze Anlage zu ventiliren hat, wird das in Oefen gebildete Schwefeldioxyd in weite Kammern geleitet. Diese bestehen, da jedes andere Material von der sich bildenden Schwefelsäure angegriffen würde, aus Bleiplatten, die direct mit einander verlöthet sind. Diese Räume heißen daher Bleikammern. Die Bleiplatten werden durch ein äußeres Gerüst aus Holz fixirt.

Figur 104 zeigt einen einfacher construirten Schwefelofen, wie sie, wenigstens noch vor kurzem, in England viel in Gebrauch waren; sein aus

einer gußeisernen Platte hergestellter Boden kann aus Figur 105 ersehen werden. Der Ofen ist mit einer, durch Kette und Gegengewicht beliebig zu stellenden und in einem Rahmen gehenden eisernen Thüre, Figur 106, zu schließen, durch welche der Zutritt der Luft regulirt werden kann; c in Figur 104 ist das weite Abzugsrohr für die Gase. In solchen Oefen werden

Fig. 105.

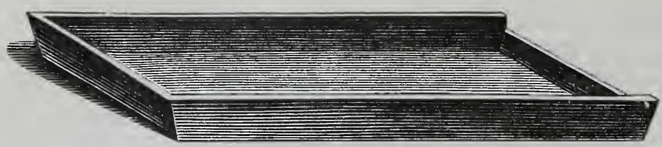
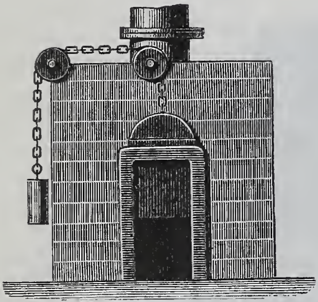


Fig. 106.

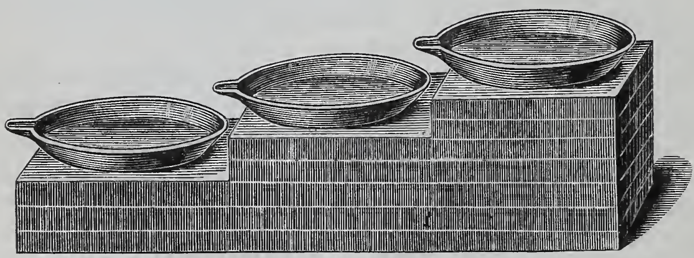


alle vier Stunden je 46·4 Kilogramm Schwefel verbrannt und sind mehrere Oefen immer mit einander combinirt.

Die Kiesöfen, die zum Verbrennen von Schwefelkies dienen, sind von sehr verschiedenartiger und auf möglichst vollständiger Ausnützung des Materials berechneter Construction, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann.

Das Schwefeldioxyd gelangt zwar noch warm, aber nicht übermäßig heiß, in einen Raum, in welchem es entweder ein Gemenge

Fig. 107.



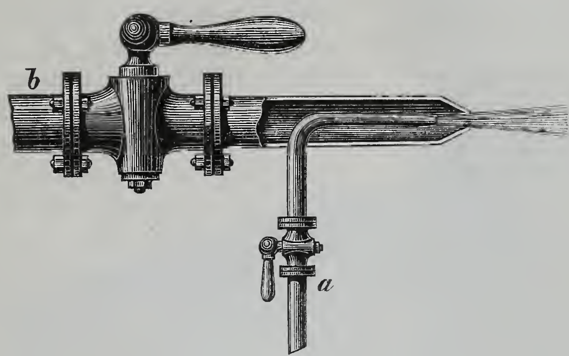
von festem Salpeter und von Schwefelsäure, oder auch Salpetersäure in flüssiger Form vorfindet. Jenes Gemenge erzeugt, durch die aus dem Ofen kommenden Gase erhitzt, neben saurem Natriumsulfat Salpetersäure.

$$H_2SO_4 + NaNO_3 = NaHSO_4 + HNO_3.$$

Es befindet sich in gußeisernen Kübeln, welche in den dafür bestimmten Raum eingeschoben werden. Wird flüssige Salpetersäure verwendet, so muß dies in einer Art geschehen, daß sie dem Schwefeldioxyd eine möglichst große Oberfläche bietet. Dies wird erreicht, indem die Salpetersäure in die höchste

von zwölf, terrassenförmig hintereinander aufgestellten flachen Steingutschalen, und aus dieser durch die Ausgußschnauze in die nächst tiefere und von da in ähnlicher Weise weiterfließt. Die Schalen ruhen auf lose zusammengestellten hartgebrannten Thonsteinen. Die Einrichtung einer solchen »Salpetersäurecascade« wird durch Figur 107 veranschaulicht. Durch die Wechsel-

Fig. 108.



wirkung des Schwefeldioxydes und der Salpetersäure entsteht nach der bereits früher gegebenen Gleichung Schwefelsäure und Stickoxyd. Wie bei dem Versuche im Kleinen muß auch hier Wasserdampf und Luft zugeführt werden. Figur 108 zeigt eine Vorrichtung, die zur Einführung von vermittelst Dampf zerstäubten Wassers dient. Durch a strömt Dampf von zwei Atmosphären Pressung, durch b aus einem hochgestellten Reservoir Wasser zu; der Apparat wirkt ähnlich wie die bekannten kleinen Zerstäubungsapparate. Solcher Wasserstaubstrahlen werden mehrere in einem Abstande von 12 Metern an den Kammerseiten angebracht. Die gebildeten Wasserstaubtheilchen müssen äußerst fein sein, um längere Zeit in den Kammergasen sich schwebend erhalten zu können. Das Einströmen der nothwendigen Luft wird durch die schon erwähnte Esse bewirkt, und zur Regulirung des Zuges dient die in Figur 109 abgebildete Schleusenvorrichtung. Der Schieber c bewegt sich innerhalb eines Aufsatzes, welcher für Wasserverschluß eingerichtet ist. Es sind gewöhnlich mehrere Bleikammern hintereinander angebracht, welche durch weite Canäle mit einander in Verbindung stehen. Hinter der letzten Kammer befindet sich

Fig. 109.

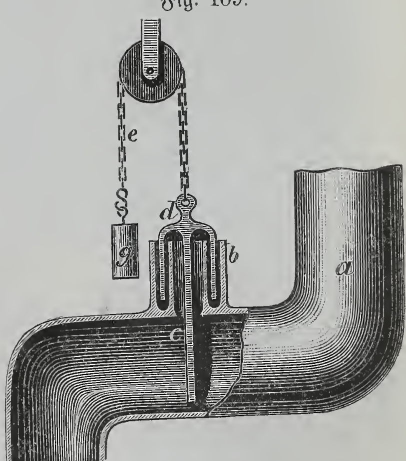
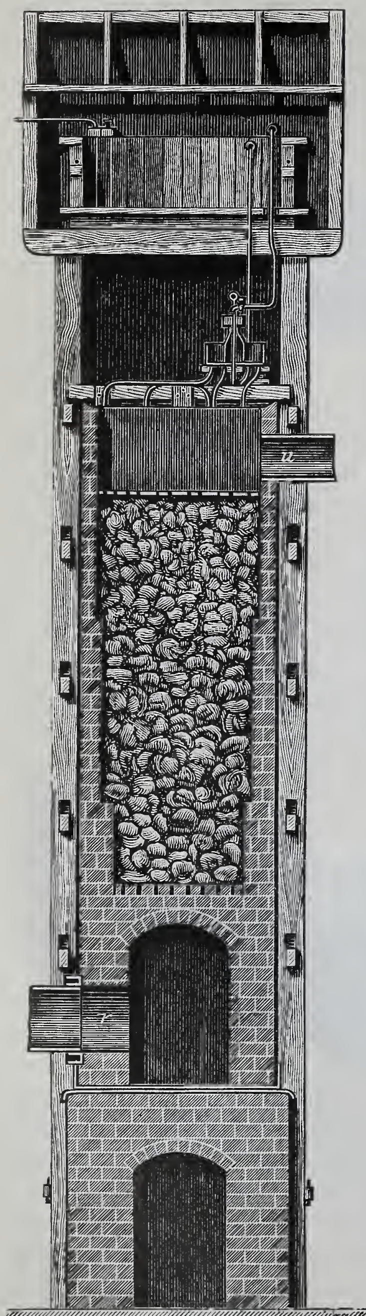


Fig. 110.



der Gay=Lussac=Thurm, welcher dazu dient, die für den Schwefelsäureproceß noch verwendbaren Stickoxyde, welche aus der letzten Bleikammer entweichen, mittelst Schwefelsäure zu absorbiren. Die Gase treten von unten in den Thurm, durch welchen über Coaksstücke Schwefelsäure von 62 Procent Gehalt herabfließt. Die mit Stickoxyden gesättigte Schwefelsäure, die »Nitrose«, wird nun im »Gloverthurm« denitrirt, d. h. von den Stickstoff=Sauerstoffverbindungen befreit, und zwar so, daß diese wieder zur Erzeugung einer neuen Menge Schwefelsäure dient. Die Einrichtung des Gloverthurmes ist der des Gay=Lussac=Thurmes gerade entgegengesetzt. In demselben wird die Nitrose in fein vertheilter Form der Wirkung der heißen Gase aus den Schwefel= oder Kieselöfen ausgesetzt, so daß erstens durch Einwirkung des zugeführten Schwefeldioxydes auf die in der Nitrose enthaltene Verbindung $SO_2\,OH\,NO_2$ Schwefelsäure und Stickoxyd gebildet wird, zweitens durch die Hitze die Schwefelsäure concentrirt wird. Die Einwirkung des Schwefeldioxydes auf die Nitrose wird durch die Gleichung

$$2\,SO_2\,OH\,NO_2 + SO_2 + 2\,H_2O =$$
$$= 3\,H_2SO_4 + 2\,NO$$

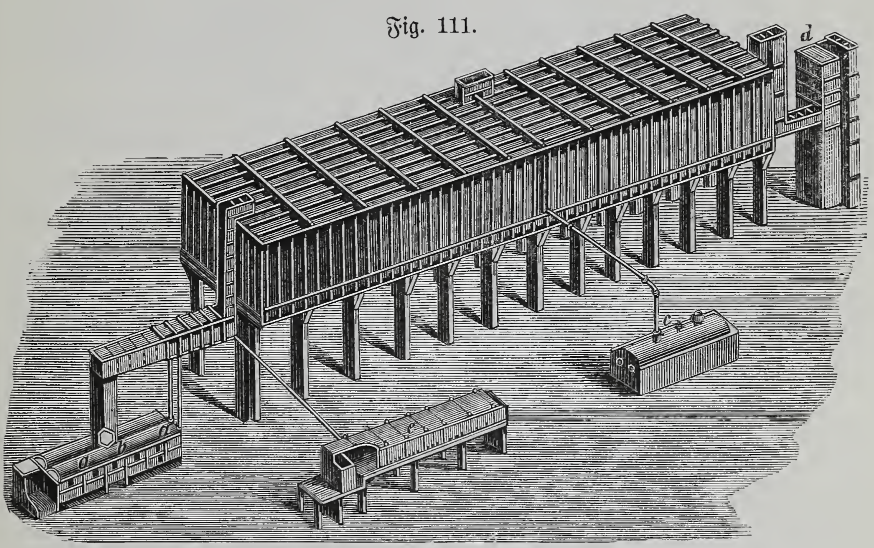
illustrirt. In Figur 110 ist der Durchschnitt eines solchen Gloverthurmes dargestellt. Oben befindet sich in einem Holzgehäuse das aus Blei gefertigte Reservoir für die Säure, aus welchem die Nitrose über die Coaksstücke im Innern des Thurmes herabläuft. Die Röstgase treten durch das weite Gußeisenrohr r unten in den Thurm, das gebildete Stickoxyd verläßt ihn bei u, um dann wieder in die erste Bleikammer zurückgeleitet zu werden.

Die in den Kammern gebildete Säure vom specifischen Gewichte 1·55 und 64 Procent Säuregehalt (die Kammersäure) wird in Bleipfannen zur Pfannensäure concentrirt, deren specifisches Gewicht 1·75 und deren

Säuregehalt 80 Procent beträgt. Eine weitere Concentration ist in den Bleipfannen nicht möglich, da eine stärkere Schwefelsäure das Blei in der Hitze angreift. Soll die Pfannensäure noch weiter concentrirt werden, so muß dies durch Destillation in großen Glas- oder Platinretorten geschehen. Man destillirt so lange, bis der Destillationsrückstand das specifische Gewicht 1·84 erlangt hat, und dies ist die rohe englische Schwefelsäure des Handels. Die bei der Concentration der Säure in den Retorten als Destillat erhaltene verdünnte Schwefelsäure wird in den Bleipfannen abermals eingedampft.

In Figur 111 ist die Anordnung der einzelnen Apparate einer Schwefelsäurefabrik übersichtlich dargestellt. a sind die Röstöfen zur Erzeugung von

Fig. 111.



Schwefeldioxyd, b der Raum, in welchen der Salpeter gebracht wird, f die Bleikammern, c der Dampfkessel, d' der Gay-Lussac-Thurm, d der Gloverthurm, e die Bleipfannen.

Da die Schwefelsäure, namentlich in nicht gereinigter Form, in den Gewerben vielfache Anwendung findet, ist es nicht unwichtig, die Art der Verunreinigung der rohen Säure kennen zu lernen. Es sind dies Substanzen, die theils aus dem Rohmaterial, dem Schwefel und dem Kies, theils aus dem verwendeten Wasser und von den Wänden der Bleikammern herrühren. Arsensäure, arsenige Säure, Antimonoxyd, Selen, Thallium, Eisen, Blei, Kupfer, Kalk, Thonerde, Alkalien; außerdem schwefelige Säure, Salpetersäure, salpetrige Säure, organische Substanz. Für viele Verwendungen sind diese, allerdings meist nur in geringer Menge vorkommenden Beimengungen ohne Belang. Manche von ihnen werden vor der Verwendung der Säure ohne besonderes Zuthun entfernt; so das Blei, welches schon beim Verdünnen

der Schwefelsäure mit Wasser sich als weißes pulveriges Bleisulfat, $PbSO_4$, ausscheidet. Das Eisen scheidet sich bei weiterer Concentration der Säure in den Platinblasen in Form rosafarbiger Krystalle, wasserfreien Ferridsulfats, $Fe_2(SO_4)_3$, aus. Besondere Aufmerksamkeit nimmt hingegen die Verunreinigung mit Arsenverbindungen in Anspruch, die namentlich in Schwefelsäure, die aus Pyrit (Schwefelkies) hergestellt wurde, auftreten, während die aus Rohschwefel erzeugte Säure entweder frei von ihnen ist, oder sie nur in geringfügigen Spuren enthält. Eine arsenhältige Säure dürfte in den Nahrungsmittelgewerben, z. B. bei der Fabrikation von Stärkezucker, oder zur Herstellung jener Salzsäure, die zum Auswaschen der Knochenkohle in Zuckerfabriken dient u. dgl. m., absolut keine Verwendung finden. Sie würde hingegen anstandslos für die Erzeugung von künstlichem Dünger, von Natriumsulfat für die Soda- und Glasindustrie, von Salzsäure, welche zur Chlorbereitung in den Chlorkalkfabriken dient, verwendbar sein.

Zur Abscheidung des Arsens aus der Schwefelsäure dienen hauptsächlich drei Methoden:

1. Destillation nach vorheriger Ueberführung der arsenigen Säure in Arsensäure, vermittelst Zusatzes von Braunstein, Kaliumpermanganat oder chromsauren Kaliums, welche als Oxydationsmittel wirken.

2. (Wohl wenig angewendet.) Erhitzen der Säure mit $^1/_4$ Procent Kohlenstaub behufs Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure und Umwandlung der letzteren in leichtflüchtiges Arsenchlorür $AsCl_3$ durch Weitererhitzen unter Zusatz von 1 Procent Kochsalz.

3. Fällung des Arsens als Schwefelarsen. Dies ist die einzige, zugleich fabriksmäßig ausführbare Methode, vermittelst welcher neben dem Arsen gleichzeitig auch andere Verunreinigungen theils ausgeschieden (Selen, Blei, Kupfer), theils zerstört werden (schwefelige Säure, salpetrige Säure, Salpetersäure).

In die bis zum specifischen Gewichte 1·456 verdünnte und bis auf 75° C. erhitzte Säure, welche sich in einer Bleipfanne befindet, wird sechs Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Säure sodann durch Asbest filtrirt. Ein minimaler Arsengehalt, etwa 0·3 für 10.000 Theile Säure, bleibt aber trotz der Schwefelwasserstoffbehandlung noch zurück. Völlig reine Schwefelsäure kann nur durch die unter 1. angedeutete Destillation, verbunden mit der Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure, und mit der Entfernung der flüchtigen Verunreinigungen, die sich in dem ersten zu verwerfenden Antheile des Destillates vorfinden, erzielt werden. Früher wurden hierzu Glasretorten benützt, welche, um das gefährliche stoßweise Sieden, zu welchem die Schwefelsäure so leicht hinneigt, zu vermeiden, mehr von der Seite erhitzt werden mußten. Neuerdings bedient man sich mit Vortheil der allerdings theueren Destillirblasen aus Platin. Um eine Vorstellung von der Größe der Kosten und der Leistungsfähigkeit von solchen Platinapparaten zu geben, wie sie mehr zur Concentration als zur Destil-

lation der Schwefelsäure benützt werden, mögen folgende Daten dienen: Ein Platinkessel der Schwefelsäurefabrik in Freiberg hat ein Gewicht von 81 Kilogramm, kostete 80.000 Francs und liefert täglich 4000 Kilogramm concentrirter Säure.

Die unterschwefelige Säure $H_2S_2O_3$ und andere sauerstoffhältige Säuren des Schwefels.

Außer der schwefeligen Säure

$$H_2SO_3 = \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} > S = O,$$

welche nur in wässeriger Lösung und in Form ihrer Salze bekannt ist, und der Schwefelsäure H_2SO_4 sind noch folgende hierhergehörigen Säuren, meist nur in Form ihrer Salze, dargestellt worden: Die hydroschwefelige Säure

$$H_2SO_2,$$

die unterschwefelige Säure oder Thioschwefelsäure

$$H_2S_2O_3 = \begin{matrix} HO \\ HS \end{matrix} > S \begin{matrix} \leqslant O \\ \leqslant O \end{matrix},$$

die Unterschwefelsäure oder Dithionsäure

$$H_2S_2O_6$$

und die gewöhnlich als Polythionsäuren bezeichneten nachfolgenden Verbindungen:

Trithionsäure $H_2S_3O_6$,
Tetrathionsäure $H_2S_4O_6$,
Pentathionsäure $H_2S_5O_6$.

Dazu käme noch die bereits erwähnte Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$.
Von diesen Verbindungen möge bloß die unterschwefelige Säure besprochen werden.

Ihr Natriumsalz $Na_2S_2O_3$ findet namentlich in der Photographie als Fixirmittel der photographischen Bilder und in der Bleicherei vermittelst Chlorkalk zur Zerstörung der letzten Spuren von Chlor, die gerne in den Geweben zurückbleiben und dieselben zerstören würden, Anwendung. Wegen der letzten Verwendungsweise wird es auch als Antichlor bezeichnet.

Die einfachste Methode der Darstellung dieses Salzes besteht im Erhitzen einer wässerigen Lösung von neutralem schwefligsauren Natrium mit Schwefel

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Es wird aus seiner wässerigen Lösung beim Verdunsten in großen, wasserhellen Krystallen erhalten von der Zusammensetzung:

$$Na_2S_2O_3 + 5H_2O.$$

Es schmilzt bei 56° in seinem Krystallwasser und verliert dieses vollständig bei 100° C.

Die photographischen Bilder auf Papier werden erzeugt, indem man lichtempfindliches, d. h. mit einer Schichte von Bromsilber überzogenes Papier unter einem Negativ der Wirkung des Tageslichtes aussetzt. Das Negativ ist eine photographische Abbildung des Objectes, welches die Lichtpartien des Originals dunkel, die Schattenpartien aber hell und durchsichtig zeigt. Durch diese durchsichtigen Stellen hindurch wirkt das Licht auf die Bromsilberschichte des Copirpapieres, dieselbe unter Abscheidung von feinvertheiltem metallischen Silber schwärzend. Jene Partien des lichtempfindlichen Papieres, die von den dunkeln Stellen des Negativs vor Lichteinwirkung geschützt sind, bleiben unverändert und hell. Würde nun eine solche Copie ohne weiteres nach Wegnahme des Negativs der Einwirkung des Tageslichtes ausgesetzt, so würde unfehlbar auch das unveränderte Bromsilber geschwärzt und das Bild zerstört werden. Wird aber der photographische Abdruck, sei es nun die in der Camera enthaltene Negativplatte oder die Copie auf dem Papier, einige Zeit in einer Auflösung von unterschwefeligsaurem Natrium gebadet und dann mit Wasser gut gewaschen, so tritt durch das Licht keine weitere Veränderung mehr ein. Denn das Natriumthiosulfat hat alles unveränderte Bromsilber gelöst.

Die Unschädlichmachung des Chlors, auf welche vorhin hingewiesen wurde, beruht darauf, daß freie Halogene, mit unterschwefligsaurem Natrium zusammengebracht, Halogennatrium und tetrathionsaures Natrium bilden.

$$Cl_2 + 2\,Na_2\,S_2\,O_3 = 2\,Na\,Cl + Na_2\,S_4\,O_6.$$

Die Thioschwefelsäure kann aus ihren Salzen durch stärkere Säuren nicht in Freiheit gesetzt werden, ohne sich hierbei in Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser zu zersetzen. Fügen wir daher zu einer wässerigen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium verdünnte Salzsäure hinzu, so trübt sich die Flüssigkeit nach Bruchtheilen einer Minute milchig mit feinvertheiltem ausgeschiedenen Schwefel, und nimmt, falls die Salzlösung auch nur einigermaßen concentrirt war, den Geruch des Schwefeldioxydes an. Unzweifelhaft hat sich unmittelbar nach dem Zusatze von Salzsäure Chlornatrium und freie Thioschwefelsäure gebildet. Letztere aber hat sich sehr bald in der angedeuteten Weise zersetzt.

$$a)\quad Na_2\,S_2\,O_3 + 2\,H\,Cl = 2\,Na\,Cl + H_2\,S_2\,O_3,$$
$$b)\quad H_2\,S_2\,O_3 = SO_2 + S + H_2\,O.$$

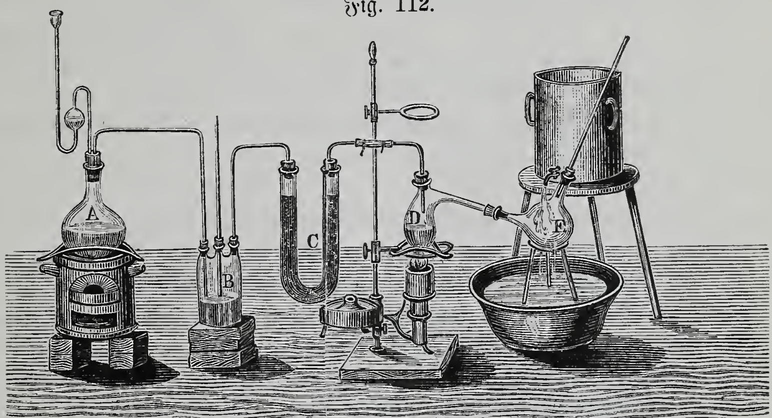
Halogenverbindungen des Schwefels.

Von diesen Verbindungen, welche sämmtlich durch Einwirkung der freien Halogene auf Schwefel, und zwar die halogenreicheren in der Kälte und bei Gegenwart eines Ueberschusses an Halogen, die halogenärmeren bei Gegenwart eines Ueberschusses von Schwefel dargestellt werden, sei hier nur der Halbchlorschwefel $S_2\,Cl_2$ eingehender erwähnt. Er wird (Fig. 112) gewonnen, indem man vollkommen trockenes Chlor über geschmolzenen Schwefel,

der sich in einer Retorte D befindet, leitet. Wird dabei eine Temperatur von 140° eingehalten, so destillirt die bei 138° siedende Verbindung in die durch auftropfendes Wasser kühlgehaltene Vorlage E als Flüssigkeit über.

Der Halbchlorschwefel wird zum Vulcanisiren des Kautschuks verwendet. Vulcanisirter Kautschuk unterscheidet sich vom gewöhnlichen durch seinen Gehalt an Schwefel, der seine Eigenschaften gegenüber denen des nicht vulcanisirten mehr oder weniger verändert. Schwach vulcanisirter Kautschuk ist zwar noch elastisch und weich, aber haltbarer als das Naturproduct; stark vulcanisirter, d. h. sehr schwefelreicher, hingegen ist hart und schwarz. Diese Sorte ist auch als Hartkautschuk oder Ebonit bekannt. Zum Vulcanisiren ist der Halbchlorschwefel hauptsächlich wegen seiner Fähigkeit, Schwefel aufzulösen und an eingetauchten Kautschuk abzugeben, befähigt.

Fig. 112.



Durch Wasser wird der Halbchlorschwefel in Schwefeldioxyd, H_2S, und Salzsäure zerlegt.

$$S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + 2HCl + H_2S.$$

Außerdem sind noch die Verbindungen SCl_2, zweifach Chlorschwefel, und SCl_4, Schwefeltetrachlorid, sowie analoge Brom- und Jodverbindungen bekannt. Die gleichzeitig Sauerstoff und Chlor enthaltenden Verbindungen $SOCl_2$, Thionylchlorid, und SO_2Cl_2, Sulfurylchlorid, stehen in Beziehung zur schwefeligen Säure und zur Schwefelsäure. Sie können betrachtet werden als Verbindungen, die aus diesen Säuren hervorgehen, indem die beiden Hydroxyle derselben durch Chlor ersetzt werden, wie dies aus der Nebeneinanderstellung der Structurformeln dieser Körper erhellt.

$\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}>S=O$	$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}>S=O$
schwefelige Säure	Thionylchlorid
$\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}>S\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}$	$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}>S\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}$
Schwefelsäure	Sulfurylchlorid

Selen.

Atomgewicht = 79·1, Moleculargewicht = 158·2, Volumgewicht des Dampfes = 79·1, Wertigkeit = 2, 4, 6, Symbol: Se, Molecularformel: Se_2

Das Selen findet sich, wenn auch in äußerst geringer Menge, doch oft als Begleiter des Schwefels und ist daher in sehr vielen Rohschwefelsorten, sowie auch in Schwefelkiesen enthalten. Bei der Schwefelsäurefabrikation setzt es sich, mit anderen Körpern vermengt, als Flugstaub in jenen Canälen ab, welche die Röstöfen mit den Bleikammern verbinden, und gelangt mitunter auch bis in die erste Bleikammer. In solchem Flugstaube wurde es auch 1817 von Jacob Berzelius, dessen unermüdlichem Fleiße und durchdringendem Scharfsinne die Chemie so zahlreiche Entdeckungen zu verdanken hat, aufgefunden. Schon vorher war das Tellur gefunden worden, dessen Name von Tellus, die Erde, abgeleitet ist. Die Bezeichnung Selen von Selene, der Mond, sollte andeuten, daß dieses Element das Tellur in seinem Vorkommen gerade so begleite wie der Mond die Erde.

Eine nennenswerte technische Verwertung des Selens und seiner Verbindungen verbietet schon sein, wenn auch häufiges, doch spärliches Vorkommen. Das Element und seine Verbindungen sollen daher hier auch nur insoweit besprochen werden, als die Entwicklung des natürlichen Systems der Elemente, die wir uns für später vorbehalten haben, dies erfordert.

Die Darstellungsweisen des freien Selens laufen alle darauf hinaus, aus den selenhältigen Materialien selenige Säure H_2SeO_3 zu gewinnen, welche, mit schwefeliger Säure zusammengebracht, Selen als rothen amorphen (nicht krystallinischen) Niederschlag fallen läßt. Dieses rothe Selen ist in Schwefelkohlenstoff löslich und krystallisirt daraus in rothen durchscheinenden Krystallen, welche mit den Krystallen des monoklinen Schwefels isomorph sind, d. h. gleiche Form besitzen. Wird entweder amorphes oder monoklines Selen längere Zeit auf 210°, das ist 7° unter seinen Schmelzpunkt, erhitzt, so verwandelt es sich in eine grobkörnige, krystallinische, metallglänzende Modification, die in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, und eine Eigenthümlichkeit zeigt, die, wenigstens in so auffallendem Maße noch bei keiner anderen Substanz gefunden wurde. Diese Art von Selen leitet den galvanischen Strom im Lichte etwa 10mal so gut, als im Dunkeln. Das in Schwefelkohlenstoff unlösliche Selen besitzt das specifische Gewicht 4·5, das in Schwefelkohlenstoff lösliche 4·23.

Die Verbindungen des Selens laufen denen des Schwefels parallel. Im allgemeinen zeigt das Selen gegen Sauerstoff eine geringere Affinität, als der Schwefel. Dies zeigt sich darin, daß die Selensäure H_2SeO_4, die man durch Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von seleniger Säure gewinnt, eine farblose dickliche Flüssigkeit, schon bei 265° anfängt, sich in Sauerstoff und selenige Säure zu zersetzen, während Schwefelsäure unter nur

geringfügiger Zersetzung bei 338° destillirt werden kann. Zudem entsteht die Selensäure viel schwerer wie die Schwefelsäure. Manche Oxydationsmittel, wie z. B. kochende Salpetersäure, die den Schwefel bis zur Schwefelsäure oxydiren, können beim Selen bloß selenige Säure bilden.

Die selenige Säure selbst, ein in salpeterähnlichen Prismen auftretende, namentlich in heißem Wasser leicht lösliche Substanz, welche beim Erhitzen in Wasser und Selendioxyd zerfällt, verliert ihren Sauerstoff vollständig unter Einwirkung des Schwefeldioxydes oder auch des Schwefelwasserstoffes.

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Se + 2H_2SO_4.$$

Endlich verbrennt das Selen an der Luft oder im Sauerstoff viel schwerer, als der Schwefel zu Selendioxyd, einer in langen, vierseitigen, glänzend weißen Nadeln sublimirenden, unzersetzt flüchtigen Substanz, deren Dampf chlorähnliche Farbe besitzt, und die sich mit Wasser zu der genannten selenigen Säure verbindet.

Hingegen besitzt Selen ein größeres Verbindungsbestreben dem Wasserstoff und den Halogenen gegenüber, als der Schwefel. Während Schwefel sich mit Wasserstoff nur unvollständig direct verbindet, und der entstandene Schwefelwasserstoff durch Erhitzen in Schwefel und Wasserstoff zerlegt werden kann, vereinigt sich dampfförmiges Selen sehr leicht zu dem noch bei sehr hohen Temperaturen bestehenden Selenwasserstoff H_2Se, einem dem Schwefelwasserstoff ähnlich riechendem Gase, noch bei weitem giftiger, wie dieses, in wässeriger Lösung durch den Sauerstoff der Luft oxydirbar und mit den Lösungen vieler Metallsalze Niederschläge von Selenmetallen liefernd.

Eine andere Bildungsweise des Selenwasserstoffes aus Selenmetallen und verdünnten Säuren entspricht vollkommen der bereits bekannten Darstellungsmethode des Schwefelwasserstoffes aus Schwefeleisen. Mit den entsprechenden Schwefelverbindungen correspondiren das halb-, 2fach-, 4fach-Chlorselen, Se_2Cl_2, $SeCl_2$, $SeCl_4$, aber selbst das Selentetrachlorid, ein fester krystallinischer Körper, läßt sich ohne Zersetzung erhitzen, während das Schwefeltetrachlorid schon in der Nähe von 0° in freies Chlor und 2fach-Chlorschwefel zerfällt.

Tellur.

Atomgewicht = 128, Volumengewicht des Dampfes 128, Moleculargewicht = 256, Wertigkeit = 2, 4, 6, Symbol: Te, Molecularformel: Te_2.

Wiewohl schon 1782 durch Müller von Reichenstein in siebenbürgischen Goldlagern entdeckt, wurde es erst 16 Jahre später von Klapproth und 1832 von Berzelius untersucht. Es findet sich, theils frei, theils an Wismuth, Blei, Silber, Gold gebunden, in Ungarn, Siebenbürgen und an verschiedenen Orten in Amerika.

Aehnlich wie das Selen aus H_2SeO_3 durch Reduction der tellurigen Säure H_2TeO_3 gewonnen, schmilzt es bei 500°, bildet nach dem Erkalten

eine fast silberweiße krystallinische Substanz, welche gut die Wärme, weniger gut die Elektricität leitet, in Schwefelkohlenstoff unlöslich, von heißer concentrirter Schwefelsäure aufgenommen wird, um beim Versetzen mit Wasser unverändert wieder herauszufallen. Es bildet bei ziemlich hoher Temperatur ein Gas von goldgelber Farbe; an der Luft erhitzt, verbrennt es mit hellbrauner grüngesäumter Flamme zur Tellurdioxyd. Die Verbindungen des Tellurs: H_2Te, Te_2Cl_2, $TeCl_2$, $TeCl_4$, TeO_2, H_2TeO_3, H_2TeO_4 werden ganz so dargestellt, wie die entsprechenden Selenverbindungen, beziehungsweise Schwefelverbindungen, und besitzen ganz ähnliche Eigenschaften.

Elemente der Stickstoffgruppe.

Allgemeine Charakteristik. Zu dieser Gruppe gehören Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth, mit den in derselben Reihenfolge zugehörigen Atomgewichten: 14·01, 30·96, 74·90, 119·60, 207·50. Von diesen treten die ersten Elemente in ihren Verbindungen drei- und fünfwertig auf, das letzte Glied in der Reihe aber nur dreiwertig.

Folgende Uebersicht der Verbindungen läßt die Analogie in der Zusammensetzung derselben deutlich hervortreten.

NH_3 Ammoniak.	PH_3 gasförmiger Phosphorwasserstoff.	AsH_3 gasförmiger Arsenwasserstoff.	SbH_3 gasförmiger Antimonwasserstoff.	—
N_2H_4 Hydrazin.	P_2H_4 flüssiger Phosphorwasserstoff.	—	—	—
NH_4J Ammoniumjodid.	PH_4J Phosphoniumjodid.	—	—	—
NCl_3 Chlorstickstoff.	PCl_3 Phosphortrichlorid.	$AsCl_3$ Arsentrichlorid.	$SbCl_3$ Antimontrichlorid.	$BiCl_3$ Wismuthtrichlorid.
—	PCl_5 Phosphorpentachlorid.	—	$SbCl_5$ Antimonpentachlorid.	—
N_2O_3 Stickstofftrioxyd.	P_2O_3 Phosphortrioxyd.	As_2O_3 Arsentrioxyd.	Sb_2O_3 Antimontrioxyd.	Bi_2O_3 Wismuthtrioxyd.
N_2O_5 Salpetersäure-Anhydrid.	P_2O_5 Phosphorsäureanhydrid.	As_2O_5 Arsensäure Anhydrid	Sb_2O_5 Antimonsäure-Anhydrid.	—

—	H_3PO_4 Orthophosphorsäure.	H_3AsO_4 Orthoarsensäure.	—	—
—	$H_4P_2O_7$ Pyrophosphorsäure.	$H_4As_2O_7$ Pyroarsensäure.	$H_4Sb_2O_7$ Pyroantimonsäure.	—
HNO_3 Salpetersäure.	HPO_3 Metaphosphorsäure.	$HAsO_3$ Metarsensäure.	—	—
—	H_3PO_3 Phosphorige Säure.	(H_3AsO_3) Arsenige Säure, nur in Form der Salze bekannt.	(H_3SbO_3) Antimonige Säure, nur in Form der Salze bekannt.	H_3BiO_3 Wismuthhydroxyd.
N_2S_2 Stickstoffdisulfid.	—	As_2S_2 Arsendisulfid	—	—
—	P_2S_3 Phosphortrisulfid.	As_2S_3 Arsentrisulfid	Sb_2S_3 Antimontrisulfid.	Bi_2S_3 Wismuthtrisulfid.
—	P_2S_5 Phosphorpentasulfid.	As_2S_5 Arsenpentasulfid.	Sb_2S_5 Antimonpentasulfid.	—

Die in je einer Horizontalreihe enthaltenen Verbindungen zeigen nicht bloß ähnliche Zusammensetzung, sondern auch eine oft weitgehende Uebereinstimmung in ihrem chemischen Verhalten.

In den physikalischen Eigenschaften der Elemente der Stickstoffgruppe begegnen wir, wie schon bei früheren Gruppen, wieder jenen, von der Größe der Atomgewichte anscheinend abhängigen Abstufungen und in den Atomgewichten selbst der in der Nähe von 16 oder einem Vielfachen davon sich bewegenden Differenz. Nur zwischen Antimon und Wismuth weicht dieselbe von dem nächsten Vielfachen von 16 stark ab. Wiederum sind, wie wir dies beim Fluor und beim Sauerstoff gesehen haben, die Eigenschaften des ersten Gliedes der Gruppe von denen des darauffolgenden verschiedener, als bei irgend welchen anderen aufeinander folgenden Elementen der Stickstoffgruppe.

Stickstoff ist ein sehr indifferenter gasförmiger Körper, nur durch äußerst niedrige Temperaturen unter sehr hohem Drucke condensirbar, während Phosphor fest ist, allerdings schon bei 44° schmilzt, aber erst bei 290° siedet. Die Eigenschaften des Arsens erinnern schon an die der Metalle; noch mehr die des Antimons, welches erst bei 450° zum Schmelzen und in der Weiß-

glühhitze zum Verdampfen kommt. Das Wismuth gleicht den Metallen so sehr, daß es jetzt noch in vielen Lehrbüchern unter diesen besprochen wird.

Stickstoff.

Atomgewicht = 14·01, Volumgewicht 14·01, Moleculargewicht = 28·02, Wertigkeit = 3, 5, Symbol: N, Molecularformel: N_2.

Vorkommen. Der Stickstoff bildet, mit Sauerstoff gemengt, den Hauptbestandtheil der atmosphärischen Luft. Die freie Atmosphäre enthält im Durchschnitte, wenn von anderen sehr geringfügigen Verunreinigungen derselben abgesehen wird, in 100 Raumtheilen 78·35 Volumina Stickstoff und 20·77 Volumina Sauerstoff. Er ist außerdem in zahlreichen organischen Verbindungen, namentlich aber in den Eiweißsubstanzen, die zu $^1/_7$ ihres Trockengewichtes aus Stickstoff bestehen, enthalten. Bei der Fäulniß dieser Stoffe wird ihr Stickstoff zum Theil in Ammoniak, und bei Gegenwart von Metalloxyden oder Metallcarbonaten, welche imstande sind, saure Körper zu neutralisiren, in salpetrige Säure und Salpetersäure, richtiger in deren Salze übergeführt. Man hat daher auch den Stickstoff Nitrogenium, d. h. Salpeterbildner, genannt. Der deutsche Name Stickstoff und der französische Azot sollen andeuten, daß dieses Gas der unathembare, zur Unterhaltung des thierischen Lebensprocesses nicht taugliche Bestandtheil der Atmosphäre ist.

Eigenschaften. Stickstoff bildet ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Von Wroblewski wurde er durch Abkühlung vermittelst siedenden Sauerstoffes zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, die einen Siedepunkt von − 193·1° zeigte, und welche bei der noch niedrigeren Temperatur, die durch ihre eigene rasche Verdampfung im Vacuum*) erzielt wurde, zu einer festen krystallinischen Substanz erstarrte. Er zeichnet sich durch seine Indifferenz gegenüber den meisten anderen Elementen aus, von denen nur wenige, wie Bor, Magnesium, Titan, sich beim Erhitzen direct mit Stickstoff vereinigen. Auch sonst stechen die Eigenschaften des Stickstoffes wenig hervor, so daß die Erkennungsmittel des freien Elementes eigentlich bloß negativer Natur sind. Wenn ein Gas nicht brennbar ist, das Brennen nicht unterhält, von Lösungen starker Basen oder auch anderer Reagentien nicht ababsorbirt wird oder endlich nicht in absorbirbares Gas überführbar ist, darf dasselbe mit Sicherheit als Stickstoff angesehen werden.

Darstellung. Die einfachste Methode, Stickstoff zu gewinnen, besteht darin, daß man der atmosphärischen Luft am besten durch glühendes Kupfer ihren Sauerstoff, und wenn es darauf ankommt, besonders reinen Stickstoff zu erhalten, durch vorherige Einwirkung von Kaliumhydroxyd ihre Kohlensäure, salpetrige Säure, Salpetersäure und endlich durch concentrirte Schwefelsäure ihren Ammoniak- und ihren Feuchtigkeitsgehalt entzieht.

---

*) luftleeren Raume.

Andere Darstellungsmethoden beruhen auf der Fähigkeit des salpetrigsauren Ammoniums NH_4NO_2, beim Erhitzen vollständig in Wasser und Stickstoff zu zerfallen nach der Gleichung

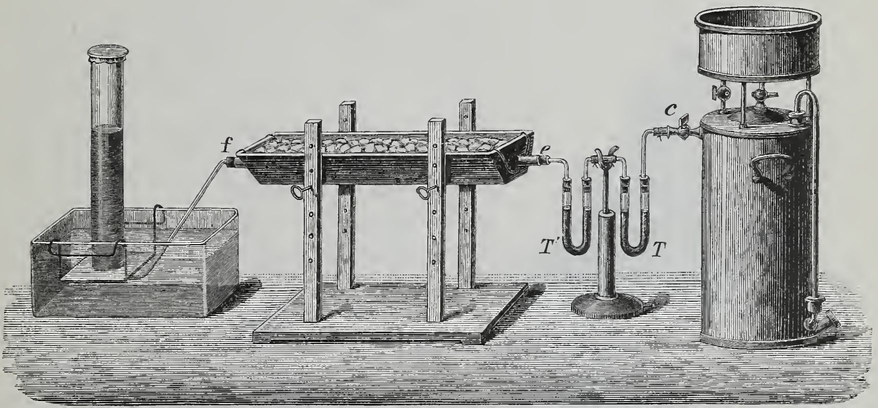
$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

oder auf der Wechselwirkung zwischen Chlor und überschüssigem Ammoniak

$$8NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6NH_4Cl.$$

Darstellung von Stickstoff aus der Luft vermittelst glühenden Kupfers. In Figur 113 sehen wir einen für diese Darstellungsmethode brauchbaren Apparat. Die aus dem Gasbehälter kommende Luft passirt die U-Röhre T, welche Kaliumhydroxyd, und T′, welche vollkommen wasserfreies Chlorcalcium oder, noch besser, mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstücke enthält. Sie gelangt nun frei von Kohlensäure

Fig. 113.



und Wasserdampf in das durch einen Kohlenrost oder Gasofen zum Glühen gebrachte Rohr e f, welches aus schwer schmelzbarem Glase gefertigt und mit blankem Kupfer gefüllt ist. Bei f entweicht die des Sauerstoffes vollständig beraubte Luft, also Stickstoff, und wird in bereits bekannter Weise über Wasser oder auch in Gasometern aufgefangen.

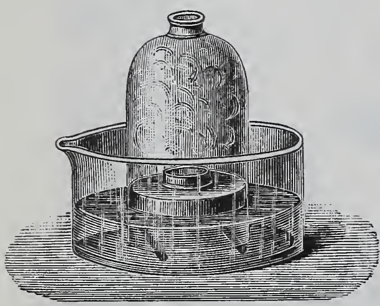
Wenn auch weniger rein, läßt sich der Stickstoff in sehr bequemer Weise durch Verbrennung von Phosphor in einem durch Wasser abgesperrten Luftraume gewinnen. Auf eine Korkscheibe, die auf Wasser schwimmt, stellt man ein Porzellanschälchen mit einem bohnengroßen Stücke Phosphor. Dieser wird wegen seiner Leichtentzündlichkeit gewöhnlich unter Wasser aufbewahrt, und muß auch unter Wasser geschnitten werden. Vor dem Einbringen in das Schälchen ist er mit Filtrirpapier sorgfältig abzutrocknen. Der Phosphor wird entzündet und, wie aus Figur 114 ersichtlich, eine Glasglocke darübergestülpt, deren obere Oeffnung dann erst durch einen Pfropfen geschlossen wird. Man sorgt dafür, daß der untere Rand der Glocke auf dem Boden

des das Wasser enthaltenden Gefäßes nicht aufsteht, damit das Wasser, entsprechend der durch die Verzehrung des Sauerstoffes eintretenden Volumverminderung der Luft, eintreten kann. Der Phosphor brennt anfangs mit heller Flamme, welche indes bald von sich bildenden weißen Dämpfen verhüllt wird; endlich wenn aller Sauerstoff verbraucht ist, erlischt er. Dieser Versuch zeigt, wie das schon einmal beschriebene ähnliche Experiment mit der Kerze, daß das Volum der Luft sich bei Verlust ihres Sauerstoffes um circa $^1/_5$ verringert. Die erwähnten weißen Dämpfe rühren von Phosphorpentoxyd her, welches nach der Gleichung

$$P_4 + 5O_2 = 2P_2O_5$$

entstanden, bald vom Wasser aufgenommen wird, und in diesem dann als Metaphosphorsäure HPO_3 enthalten ist. Von der Gegenwart dieser Säure kann man sich durch ihre später zu beschreibenden Reactionen überzeugen.

Fig. 114.



Darstellung des Stickstoffes vermittelst Chlor und Ammoniak. Aus dem Kolben a (Fig. 115) wird Chlorgas entwickelt und dieses in die Woulf'sche Flasche b geleitet, welche concentrirte wässerige Ammoniaklösung im Ueberschusse enthält. Chlor und Ammoniak wirken im Sinne der bereits gegebenen Gleichung auf einander. Der gebildete Stickstoff wird durch das Gasentbindungsrohr in die pneumatische Wanne geleitet. Das Eintreten einer jeden Chlorblase in die Ammoniaklösung ist von einer Feuererscheinung begleitet. Dieser Versuch verläuft nur dann gefahrlos, wenn dafür gesorgt wird, daß das in der Woulf'schen Flasche enthaltene Ammoniak im Vergleiche zu dem entwickelten Chlorgase im großen Ueberschusse vorhanden ist; anderen Falles könnte nach der Gleichung

$$4NH_3 + 3Cl_2 = NCl_3 + 3NH_4Cl$$

Chlorstickstoff entstehen, ein furchtbar heftig explodirender Körper.

Die Darstellung des Stickstoffes aus dem Ammoniumnitrit findet, was den Apparat anbelangt, in genau derselben Weise statt, wie die des Sauerstoffes aus chlorsaurem Kalium.

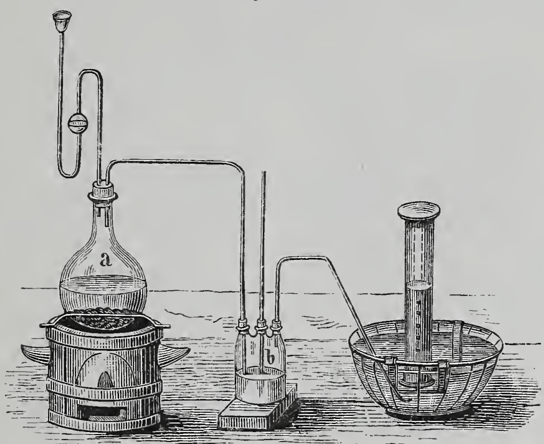
Von den Eigenschaften des Stickstoffes wird gewöhnlich bloß seine Unfähigkeit, das Brennen zu unterhalten, gezeigt. Eine Kerze oder ein in einem gestielten Eisenlöffel befindliches Phosphorstückchen, die man brennend in ein mit Stickstoff gefülltes Gefäß einführt, erlöschen sofort darin. Bringt man den Phosphor noch warm aus der Stickstoffatmosphäre an die Luft, so entzündet er sich, um beim Eintauchen in Stickstoff abermals zu erlöschen. Dieses Spiel läßt sich sehr oft wiederholen.

Atmosphärische Luft.

Im Alterthume und noch bis ins XVII. Jahrhundert rechnete man die atmosphärische Luft zu den vier Aristotelischen Elementen. Lavoisier gebührt das Verdienst, zuerst die Zusammensetzung der Luft richtig erkannt zu haben. Jetzt wissen wir, daß die von anderen Beimengungen befreite atmosphärische Luft aus annähernd 21 Volumprocenten Sauerstoff und 79 Volumprocenten Stickstoff besteht. Außerdem enthält die Luft als normale Gemengtheile etwas Wasserdampf und noch kleinere Mengen Kohlensäure so daß die volumprocentische Zusammensetzung der Luft im Durchschnitt beträgt: 78·35 Volume Stickstoff, 20·77 Volumen Sauerstoff 0·84 Volume Wassergas, 0·04 Volume Kohlensäure.

Die Luft ist keine chemische Verbindung, sondern ein mechanisches Ge-

Fig. 115.



menge jener beiden Luftarten. Hierfür sprechen unter anderem folgende Gründe: Der Sauerstoff der Atmosphäre verbindet sich ebenso leicht mit anderen Körpern, als der reine Sauerstoff. Die Luft wird, wie von den meisten tropfbaren Flüssigkeiten, so auch vom Wasser in geringer Menge absorbirt; das Verhältniß des Sauerstoffes und Stickstoffes der im Wasser gelösten Luft ist aber keineswegs dasselbe, wie wir es in der Luft kennen gelernt haben, sondern es enthält die vom Wasser absorbirte Luft viel mehr Sauerstoff. Wäre die Luft aber eine chemische Verbindung, so müßte das Wasser beide Gase in demselben Verhältnisse auflösen, als sie in der Luft vorhanden sind. Wir haben bereits früher gesehen, daß man dieses Verhalten der beiden Gemengtheile der Luft zu einer mechanischen Trennung des Sauerstoffes und des Stickstoffes der Luft vermittelst ihrer verschieden starken Absorption durch Wasser benützt hat. Endlich könnte darauf hingewiesen werden, daß durch

dünne Kautschukmembranen der Sauerstoff der Luft leichter hindurchtritt, wie der Stickstoff, was nicht möglich wäre, wenn die beiden Elemente in der Luft chemisch mit einander verbunden wären.

Der Annahme, daß wir es in der Luft mit einem bloßen Gemenge zu thun haben, widerspricht scheinbar die Thatsache, daß die Zusammensetzung der freien Atmosphäre seit der allerdings verhältnißmäßig kurzen Zeit sich nicht geändert hat, seit welcher quantitative Luftanalysen ausgeführt werden, und daß sie an allen Orten der Erdoberfläche, über dem Meere und über dem Festlande, in den höchsten Luftschichten und in den tiefsten die gleiche ist.

Dieser Einwurf wird indes durch folgende Erwägungen entkräftet. Wenn auch die Luft ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff ist, und wenn der erstere durch den Lebensproceß von Menschen und Thieren, sowie durch die auf der Oberfläche der Erde sich abspielenden anderen Oxydationsprocesse vermindert wurde, so kann der Betrag dieser Sauerstoffentziehung im Verlaufe der 50—60 Jahre, über welche sich die Beobachtungen bezüglich der Zusammensetzung der Luft erstrecken, nicht merklich groß geworden sein. Denn es ist berechnet worden, daß die Sauerstoffmenge, die von 1000 Millionen Menschen consumirt, und die etwa neunfach so groß veranschlagte, die von den Thieren, sowie den Oxydationsprocessen in der unbelebten Welt in Anspruch genommen wird, gegenüber der Menge des in der gesammten Atmosphäre befindlichen Sauerstoffes so gering ist, daß durch ihren Verbrauch der Sauerstoffgehalt der Luft erst in 1800 Jahren um $^1/_{10}$ Procent vermindert erscheinen würde. In Wirklichkeit findet selbst diese geringfügige Abnahme darum nicht statt, weil der Atmosphäre die ihr durch animalisches Leben und Oxydation entzogenen Sauerstoffmengen durch den Lebensproceß der Pflanzen wieder zugeführt werden. Alle grünen Pflanzen nehmen unter der Einwirkung des Sonnenlichtes Kohlendioxyd auf, welches sie zum Aufbau kohlenstoff-, wasserstoff- und stickstoffhältiger Verbindungen verwenden, welche weniger Sauerstoff enthalten, als das Kohlendioxyd, und eben diesen Sauerstoff, der in den Pflanzenstoffen weniger enthalten ist, scheiden sie als freien Sauerstoff aus.

Es ist gewiß, daß durch locale Vorgänge die Zusammensetzung der Luft sich örtlich ändern kann; aber ebenso gewiß, daß infolge von Luftströmungen und des allen Gasen zukommenden Diffusionsvermögens diese örtlichen Verschiedenheiten sich sehr bald ausgleichen müssen.

Die bloß über einen kurzen Zeitraum sich erstreckenden Beobachtungen über die Zusammensetzung der Atmosphäre vermögen uns keinen Aufschluß darüber zu geben, ob das Mengenverhältniß ihrer Bestandtheile zu allen Zeiten dasselbe gewesen ist, und ob nicht die Luft in vorweltlichen Perioden vielleicht die jetzigen Bestandtheile in anderem Verhältnisse und auch andere Stoffe enthalten habe, die ihr jetzt fehlen. Wohl aber können wir indirect eine Antwort auf diese Frage erhalten, indem wir im Hinblick auf die durch das

Ergebniß geologischer und astrophysikalischer Forschungen nothwendig gewordene Annahme, daß der Erdball in einer seiner früheren Entwicklungsepochen sich auf sehr hoher Temperatur befunden haben müsse, die Beständigkeit der die Erdmasse bildenden chemischen Verbindungen bei hohen Hitzegraden betrachten. Wir wissen bereits, daß viele Sauerstoffverbindungen durch Erhitzen in ihre Bestandtheile zerfallen, die einen mehr, die anderen weniger leicht. So Quecksilberoxyd schon bei mäßiger Glühhitze, Wasser erst bei der Temperatur des Knallgasgebläses oberhalb 2000° C. Wenn daher jemals die Erde eine Temperatur besessen hat, welche der Zersetzungstemperatur des Wassers gleich ist, so hat die vorweltliche Erdatmosphäre bestimmt größere Sauerstoffmengen, als die jetzige, außerdem aber auch ungeheure Mengen Wasserstoff enthalten, und die Dämpfe aller jener Metalle, deren Verbindungen durch solche Hitzegrade zerlegt werden können und die bei diesen Temperaturen dampfförmig bestehen. Einen solchen Zustand nehmen wir vermittelst der Hilfsmittel der Astrochemie und Astrophysik noch heute in der Atmosphäre unserer Sonne wahr.

In dem Maße, als die Temperatur sank, bildeten sich aus den dampfförmigen Elementen vorerst jene Verbindungen, deren Zersetzungstemperatur sehr hoch liegt, und stufenweise auch jene, welche bei geringeren Wärmegraden zersetzt werden. Das Wasser muß sich, entsprechend seiner hohen Dissociationstemperatur*), verhältnißmäßig früh gebildet und so lange als gasförmiges Wasser bestanden haben, als die Temperatur der Atmosphäre sich oberhalb 100° C. hielt. War dieser Punkt erreicht, so verdichtete sich der Wasserdampf — es entstand flüssiges Wasser; aber immer noch mußte die Atmosphäre in vorweltlichen Zeiten in dem Maße mehr Wasserdampf enthalten haben, wie jetzt, als die Atmosphäre wärmer war, wie heute.

Wir finden in der Erdrinde ungeheure Mengen von Carbonaten des Calciums oder Magnesiums, als Kalkstein, Magnesit, Dolomit, welche bekanntlich ganze mächtige Gebirgszüge bilden. Die in ihnen enthaltene Kohlensäure mußte zu irgend einer Zeit vollständig in der Erdatmosphäre enthalten gewesen sein. Denn wir wissen, daß der Kalkstein durch eine Temperatur, wie sie in den Kalköfen herrscht, in Calciumoxyd und Kohlendioxyd zerlegt wird. Das Magnesiumcarbonat zerfällt schon bei weit niedrigerer Temperatur, etwa bei mäßiger Rothglut, in Kohlendioxyd und Magnesiumoxyd. Aber beide Metalloxyde nehmen das Kohlendioxyd wieder auf, und zwar um so vollständiger, bei je niedrigerer Temperatur sie damit in Berührung kommen. Der hohe Kohlensäuregehalt der vorweltlichen Erdatmosphäre mußte daher Hand in Hand mit der fortschreitenden Bildung von Calcium- und Magnesiumcarbonat aus Calcium- und Magnesiumoxyd sinken.

War die Abkühlung endlich so weit vorgeschritten, daß sich organisches Leben, und zwar pflanzliches vorerst, entwickeln konnte, so trat noch die

*) Zerfallstemperatur.

Aufnahme des Kohlendioxydes durch die Pflanzen als weiteres Moment für die Abnahme dieses Bestandtheiles in der Atmosphäre hinzu.

All die gewaltigen Massen vorweltlicher Pflanzenreste, die wir jetzt als Stein- und Braunkohle vorfinden, sind die kohlenstoffreichen Ueberbleibsel der Assimilation atmosphärischen Kohlendioxydes durch den vorweltlichen Vegetationsproceß.

Vorstehendes zusammengefaßt, läßt sich mit fast voller Gewißheit behaupten daß die Atmosphäre der Erde während vergangener geologischer Epochen unvergleichlich mehr Wasserdampf und Kohlendioxyd enthalten haben muß, als jetzt.

Astrochemische und astrophysikalische Beobachtungen lehren, daß es Weltkörper gibt, und zu diesen gehört auch der Mond, und wird in ferner Zukunft auch unsere Erde gehören, deren Abkühlung bis zum fast vollständigen Verschwinden nicht nur allen flüssigen und dampfförmigen Wassers, sondern bis zur Condensation aller gasförmigen Substanzen vorgeschritten sein muß. Dies verräth sich durch das Fehlen aller jener Erscheinungen bei solchen Weltkörpern, die auf die Gegenwart irgend einer gasförmigen Atmosphäre hindeuten könnten.

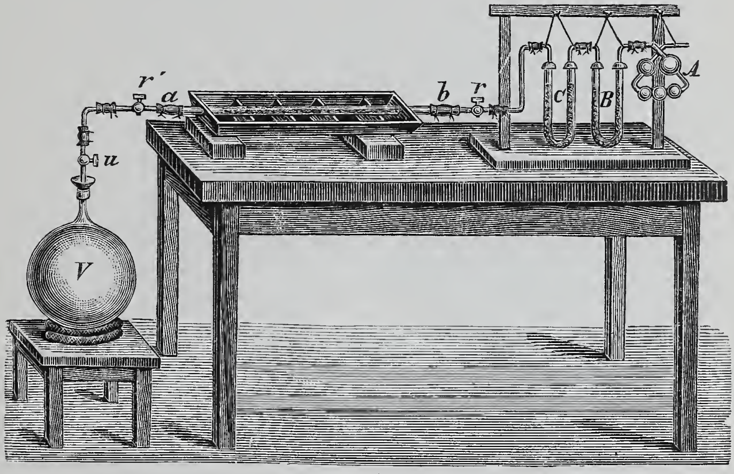
Wir wenden uns nun der hygienischen Bedeutung gewisser Verunreinigungen der Luft zu, welche infolge des Lebensprocesses der Menschen und Thiere, sowie mitunter infolge von im größten Maßstabe betriebenen Fabrikationen bestimmter Art örtlich auftreten können. Während die freie Atmosphäre nach neueren Untersuchungen im Mittel 0·4 Volumina Kohlendioxyd in 1000 Raumtheilen enthält, kann der Kohlensäuregehalt derselben in geschlossenen Räumen, in denen irgend ein Kohlendioxyd liefernder Proceß sich abspielt, beträchtlich höher steigen. Solche Orte sind beispielsweise Gährkeller oder geschlossene, nicht genügend ventilirte Localitäten, in welchen sich eine große Zahl von Menschen durch längere Zeit aufhält. Steigt der Kohlensäuregehalt über ein gewisses Maß, so wird die Luft unathembar; daher die Unglücksfälle, die sich bei unvorsichtigem Betreten von Weinkellern und ähnlichen Orten ereignen. Eine sehr zu empfehlende Vorsichtsmaßregel bildet die Beobachtung einer brennenden Kerze, welche in den Keller hinabgelassen wird, bevor man ihn betritt. Brennt sie düster, oder erlischt sie sogar, so kann man sicher sein, daß der Kohlensäuregehalt des betreffenden abgesperrten Raumes ein gefährlich hoher geworden ist. In oberirdischen Gährräumen findet eine derartige Ansammlung von Kohlendioxyd gar nicht statt, wenn dafür gesorgt ist, daß es durch Abzugöffnungen seinen Ausweg findet, die jedoch wegen des größeren specifischen Gewichtes des Kohlendioxydes möglichst tief angebracht sein müssen. Der Eintritt von frischer Luft wird in solchen Räumen durch hochliegende Oeffnungen vermittelt.

Geschlossene Localitäten, in denen große Menschenansammlungen stattzufinden pflegen, wie Schulen, Schlafsäle in Kasernen, Strafhäuser, Theater u. dgl., müssen durch entsprechende Ventilationsanlagen, auf deren rationelle Einrichtung leider noch immer zu wenig Gewicht gelegt wird, in genügender Weise

mit frischer Luft versorgt werden. In gewöhnlichen Wohnräumen wird die Ventilation ohne besonderes Zuthun durch die Fenster- und Thüröffnungen und nicht zum wenigsten durch die Porosität der üblichen Baumaterialien vermittelt.

Analyse der Luft (Eudiometrie). Die Principien der Luftanalyse können, den Zwecken dieses Werkes entsprechend, nur in allgemeinen Umrissen angedeutet werden. Die Bestimmung des Sauerstoffes kann gewichtsanalytisch nach dem älteren Verfahren von Dumas und Boussingault durch die Gewichtszunahme ermittelt werden, welches reines, glühendes Kupfer durch das Darüberstreichen eines gemessenen oder gewogenen Luftquantums erfährt, indem es sich dabei in Kupferoxyd umwandelt.

Fig. 116.



Figur 116 veranschaulicht den von den beiden Forschern für die Luftanalyse benützten Apparat. Ein schwer schmelzbares Glasrohr a b, mit Kupfer gefüllt und mit den beiden Hähnen r und r' versehen, wird luftleer gepumpt und gewogen; ebenso ein mit einem Hahne u versehener Glaskolben V von 10—15 Litern Inhalt. Kolben und Röhre werden in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise vermittelst sehr enger Röhren, vorerst in geschlossenem und luftleerem Zustande, mit einander verbunden und das Rohr in einen Kohlen- oder Gasofen eingelegt. An den Hahn r schließen sich die Röhren C, B und der Kugelapparat A; letzterer mit concentrirter Kalilauge, B mit Bimssteinstücken gefüllt, welche mit eben solcher Lauge getränkt sind, während C Bimssteinstücke enthält, welche mit concentrirter Schwefelsäure imprägnirt wurden. Wird nun zuerst der Hahn r, später r' und u geöffnet, so wird die Luft des Raumes, in dem der Apparat aufgestellt ist, durch A, B, C, sowie durch a b in den Ballon V gesaugt. Durch entsprechende

Regulirung des Hahnes U muß dafür gesorgt werden, daß dies nicht zu rasch geschieht. Vor dem Eintreten in die Röhre a b verliert die eingesaugte Luft in A, B ihr Kohlendioxyd, in C ihren Feuchtigkeitsgehalt, und gibt sodann an das Kupfer ihren Sauerstoff ab. Der Versuch ist beendigt, wenn bei ganz geöffneten Hähnen keine Luft mehr angesaugt wird. Nun schließt man die Hähne und wägt separat die Röhre a b, sowie den Ballon V. Die Gewichtszunahme von a b ist gleich dem Gewichte des aufgenommenen Sauerstoffes, mehr dem Gewichte des nun im Rohre enthaltenen Stickstoffes. Letzteres kann ermittelt werden, indem man das Rohr abermals auspumpt und die dadurch hervorgerufene Gewichtsabnahme bestimmt. Die Gewichtsvermehrung des Ballons, sowie das Gewicht des in a b enthalten gewesenen Stickstoffes zusammengenommen, geben das Gewicht des in der Luft enthalten gewesenen Stickstoffes. Bei der Wägung des voluminösen Ballons würden jedoch merkliche Fehler gemacht werden, wenn sich inzwischen Temperatur und Druck der äußeren Atmosphäre geändert hätten; denn beide Umstände beeinflussen die Dichte der äußeren Luft, und diese hinwiederum das scheinbare Gewicht eines Gegenstandes, der in derselben gewogen wird.*) Man beseitigt diesen Fehler, indem man als annäherndes Gegengewicht auf die andere Seite der Wage bei jeder Wägung des Ballons V einen anderen Ballon von fast derselben Größe anhängt und durch Zulegen von Gewichten vollkommenes Gleichgewicht herstellt. Da zwischen den verschiedenen Wägungen etwa eingetretene Dichtigkeitsänderungen der Luft das Gewicht beider Ballons in gleicher Weise beeinflussen, so haben sie in Bezug auf die Ermittelung der mit dem Ballon V vorgegangenen Gewichtsänderung keine Bedeutung mehr.

Die Bestimmung des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft kann auch nach Verfahrungsarten vorgenommen werden, die von Regnault, besonders aber von Bunsen ausgebildet, als gasometrische bezeichnet werden.

Die gasometrische Analyse läuft immer darauf hinaus, die Volumveränderung zu ermitteln, welche eintritt, wenn man einem Gemenge von Gasen seine einzelnen Bestandtheile nacheinander durch passende Absorptionsmittel entzieht oder dieselben in solche gasförmige Körper überführt, deren Menge sich durch Absorption ermitteln läßt, oder endlich in Substanzen umwandelt, deren Bildung an sich bereits eine Volumabnahme bedingt, die zur Berechnung der Menge des entstehenden Bestandtheiles verwertet werden kann. Bei allen gasometrischen Arbeiten muß die größte Sorgfalt darauf verwendet werden, entweder die Gasvolumina immer unter demselben Drucke und derselben Temperatur abzulesen, oder, falls dies nicht möglich, die beobachteten Gasmengen vermittelst ihrer genau ermittelten Temperaturen und Drucke auf jenen Raum umzurechnen, den sie bei gleichen äußeren Bedingungen, gewöhnlich bei 0° und 760 Millimeter Druck einnehmen würden. Denn wir wissen ja, daß Temperatur- und Druckänderungen, ganz unabhängig von irgend welchen chemischen Processen, Volumveränderungen von Gasen zur

*) Siehe Physik.

Folge haben, während es sich bei der gasometrischen Analyse um Ermittelung gerade jener Volumdifferenzen handelt, welche ausschließlich als Folgen bestimmter chemischer Vorgänge auftreten.

Zur Bestimmung des Sauerstoffes in der Luft auf diesem Wege stehen uns hauptsächlich zwei Mittel zur Verfügung. Entweder wird die über Quecksilber abgesperrte, mit Feuchtigkeit gesättigte Luft mit einer Auflösung von Pyrogallussäure in Kalilauge in Berührung gebracht, welche die Fähigkeit besitzen, den Sauerstoff sehr vollständig und rasch zu absorbiren und die dadurch eingetretene Volumveränderung gemessen, oder man bedient sich des sogenannten Explosionsverfahrens. Dieses besteht im Wesentlichen darin, daß zu einem gemessenen Volum von mit Feuchtigkeit gesättigter Luft ein etwa gleiches, aber genau bekanntes Volum Wasserstoffes gebracht, durch den elektrischen Funken die unter Explosion erfolgende Verbindung des Sauerstoffes mit dem Wasserstoff bewirkt und nach dem Erkalten die Volumverminderung abgelesen wird. Da das Volum des entstandenen flüssigen Wassers gegenüber dem des Knallgases, aus dem es gebildet wurde, vernachlässigt werden kann, und die Luft nach wie vor dem Versuche mit Wasserdampf gesättigt war, so daß eine durch Aenderung des Feuchtigkeitsgehaltes bedingte Volumveränderung ausgeschlossen ist, so darf man, falls sämmtliche Ablesungen bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur vorgenommen oder darauf umgerechnet wurden, $^1/_3$ des verschwundenen Volums als das Volum des in Luft enthalten gewesenen Sauerstoffes annehmen. In Figur 117 führen wir einen Apparat vor, der die Demonstration einer derartigen Sauerstoffbestimmung in der Luft zwar nicht vollkommen genau, dafür aber desto anschaulicher zu demonstriren erlaubt. Es ist dies das Hofmann'sche Vorlesungs-Eudiometer. Es besteht aus einem 60 Centimeter langen und 1·5 Centimeter weiten U-förmigen Glasrohre, dessen einer, oben mit einem Glashahne versehener Schenkel in Zehntel Kubikcentimeter getheilt ist. An dem anderen Schenkel ist unten eine Seitenröhre mit Hahn zum Ablassen von Quecksilber angeschmolzen. Der obere Glashahn besitzt die aus der Durchschnittszeichnung (Fig. 118) ersichtliche Einrichtung: Außer der gewöhnlichen Querbohrung ist sein Zapfen auch der Länge nach durch einen gekrümmten Canal durchsetzt, welcher sich zu einem kleinen Ansatzröhrchen verlängert. Man füllt die U-Röhre vorerst bei offenem oberen Hahne vermittelst eines langen Trichterrohres mit Quecksilber, bis das im getheilten Schenkel befindliche Luftvolum bei gleichem Quecksilberniveau zu beiden Seiten 20 Kubikcentimeter beträgt. Nun gibt man dem Hahne eine solche Stellung, daß das Luftvolum abgeschlossen und die innere Mündung des Längscanales nach oben gedreht ist. Darauf setzt man vermittelst eines guten Kautschukschlauches den Seitenansatz des Hahnes mit einem constanten Wasserstoff-Entwicklungsapparate in Verbindung und läßt durch die Längsbohrung so lange Wasserstoff nach oben entweichen, bis man sicher ist, daß dieses Gas luftfrei ist. Macht man mit dem Hahne nun eine halbe Kreisdrehung, so strömt Wasserstoff in den Luftraum des

Eudiometers. Man läßt nun aus dem unteren Hahne so viel Quecksilber ausfließen, daß das Quecksilberniveau in der graduirten Röhre sich in der Nähe von 40 befindet, verschließt die obere Spitze des graduirten Schenkels fest mit der Hand, und dreht den Glashahn mit der rechten Hand so herum, daß das Wasserstoffgas wieder nach oben austritt. Der Gasentwicklungsapparat wird entfernt, das Quecksilberniveau durch entsprechendes Ablassen oder Nachfüllen gleichgestellt und das eingeschlossene Gasvolum genau abgelesen. Es betrage z. B. 35·8 Centimeter. Durch die in dem getheilten Schenkel unterhalb des Hahnes eingelötheten, sich nicht berührenden Platindrähte läßt man sodann einen elektrischen Funken durchschlagen, der die Explosion bewirkt. Um den Stoß bei der Explosion zu vermindern, hat man zuvor den offenen Schenkel mit einem weichen Stopfen verschlossen. Nachdem man diesen weggenommen, zeigt sich, daß das Quecksilber im graduirten Theile des Apparates höher steht, als in dem anderen. Durch Eingießen von Quecksilber wird das Niveau in beiden Schenkeln wieder

Fig. 117.

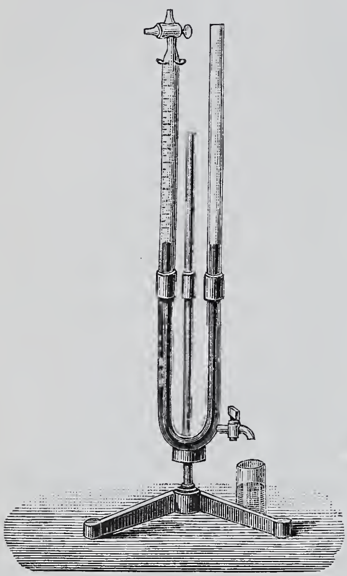
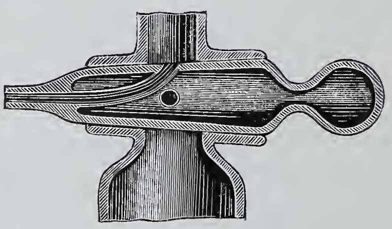


Fig. 118.



gleichgemacht und an der Theilung abgelesen. Diese Ablesung ergäbe z. B. 23·6 Kubikcentimeter. Die Differenz 35·8 — 23·6 Kubikcentimeter = 12·02 Kubikcentimeter ist offenbar die Summe des Wasserstoffes und Sauerstoffes, welche zusammen Knallgas gebildet hatten, das nach eingetretener Umwandlung in Wasser als Gas verschwunden ist. Der dritte Theil davon, also 4·01 Kubikcentimeter, hat aus Sauerstoff bestanden, der in den ursprünglichen 20 Kubikcentimeter Luft enthalten war. Daraus ergibt sich durch eine einfache Proportion, daß die betreffende Luft in 100 Volumtheilen 20·3 Volumtheile Sauerstoff enthalten hat.

Denselben Apparat kann man auch zur Sauerstoffbestimmung vermittelst alkalischer Pyrogallussäure benützen. Man braucht zu diesem Behufe bloß nach Ablesung des anfänglichen Luftvolums so viel Quecksilber aus dem offenen Schenkel abzulassen, daß es im geschlossenen einige Centimeter höher steht. In

derselben Weise, wie vorhin mit Wasserstoff, wird der gekrümmte Längscanal etwa aus einem höher stehenden Reservoir mit alkalischer Pyrogallussäurelösung gefüllt, welche bei entsprechender Drehung des Zapfens in das getheilte Rohr eingesaugt wird. Hier findet nun infolge der Sauerstoffabsorption Volumverminderung statt, welche nach Gleichstellung der beiden Quecksilberniveaus durch Eingießen von Quecksilber in den offenen Schenkel abgelesen werden kann.

Die Bestimmung des Wassergehaltes der Luft (Hygrometrie) kann entweder auf physikalischem oder auf chemischem Wege erfolgen. Die physikalische Methode beruht auf der Temperaturerniedrigung, welche in der zu prüfenden Luft verdunstendes Wasser hervorruft. Wäre die Luft vollkommen mit Wasserdampf gesättigt, d. h. enthielte sie so viel davon, als sie bei herrschender Temperatur und Druck aufzunehmen vermag, so würde eine Verdunstung von Wasser in derselben überhaupt nicht stattfinden können. Je trockener die Luft ist, um so rascher wird in derselben Wasser verdunsten können, um so größer wird die durch diese Verdunstung hervorgerufene Temperaturerniedrigung sein. Diese kann gemessen werden, wenn man zwei in Fünftelgrade getheilte gleichartige Thermometer beobachtet, bei deren einem das Quecksilbergefäß mit Mousseline umhüllt ist, der ober- und unterhalb des Gefäßes zusammengebunden, in Form eines Stranges in einen kleinen, mit Wasser gefüllten Behälter reicht; dadurch wird das Gewebe immer feucht erhalten. Indem von seiner Oberfläche aus die Verdunstung entsprechend dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft vor sich geht, wird dem Thermometer Wärme entzogen, es zeigt daher eine niedrigere Temperatur, als das trockene Thermometer. Daraus läßt sich der Feuchtigkeitsgehalt der Luft berechnen.*) Man nennt diese Methode die psychrometrische, vom Griechischen psychros (Kälte), weil sie auf Messung der Verdunstungskälte beruht.

Die chemische Methode erfordert, daß man ein gemessenes Luftquantum ein Rohr passiren läßt, welches mit concentrirter Schwefelsäure imprägnirte Bimssteinstücke oder auch entwässertes Chlorcalcium, am besten aber Phosphorpentoxyd enthält, und die infolge der Wasseraufnahme seitens dieser Substanzen bewirkte Gewichtszunahme ermittelt. Da alle diese Substanzen nicht bloß Wasser, sondern von den hier in Betracht kommenden Verunreinigungen der Luft auch Ammoniak aufnehmen, so begeht man dabei einen kleinen Fehler, der indes bei der außerordentlich geringfügigen Gewichtsmenge von Ammoniak, die in der Luft enthalten ist, fast nicht merklich ist.

Von großer Bedeutung für die Hygiene**) ist die Bestimmung der Kohlensäure in der Luft geschlossener Räume, weil sie unmittelbar einen Schluß darauf gestattet, ob dieselben in genügender Weise ventilirt sind oder

*) Siehe Physik.

**) d. i. die Lehre von den die Gesundheit fördernden oder schädigenden Einflüssen.

nicht. Qualitativ läßt sich die Gegenwart des Kohlendioxydes in jeder Luft durch die weiße Trübung nachweisen, welche eintritt, wenn man dieselbe mit klarem Kalk- oder Barytwasser in innige Berührung bringt. In dem einen Falle entsteht in Wasser unlösliches Calcium-, im andern Falle Baryumcarbonat.

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$
$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O.$$

Daß speciell die ausgeathmete Luft bei weitem kohlensäurereicher ist, ergibt die Beobachtung, daß die Bildung von Calcium- oder Baryumcarbonat unvergleichlich reichlicher und rascher vor sich geht, wenn man die in Lösungen der entsprechenden Hydroxyde hineinbläst. Die Füllung von Baryumcarbonat aus Barytwasser dient auch nach der Pettenkofer'schen Methode zur quantitativen Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft.

Eine geräumige Flasche von genau bekanntem Fassungsraume wird vermittelst eines Blasebalges mit der Luft des zu untersuchenden Raumes gefüllt, ein genau abgemessenes Volum Barytwassers von bekanntem Gehalte an Baryumhydroxyd hineingebracht, verschlossen und unter zeitweiligem Umschütteln eine Weile stehen gelassen. Der Inhalt des Gefäßes wird nun rasch in eine kleinere Flasche, die davon fast ganz angefüllt wird, gegossen und diese, gut verstöpselt, so lange stehen gelassen, bis das Baryumcarbonat sich vollständig abgesetzt hat. Vermittelst einer Pipette*) von bekanntem Fassungsraume wird der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit eine bekannte Zahl von Kubikcentimetern entnommen und das noch darin enthaltene Baryumhydroxyd mittelst der alkalimetrischen Methode, die wir noch kennen lernen werden, bestimmt. Berechnet man daraus, wieviel Baryumhydroxyd in der gesammten Flüssigkeit vorhanden geblieben ist, so wird man finden, daß diese Menge kleiner ist, als die ursprünglich in die große Flasche gebrachte Menge dieser Verbindung. Sie ist um gerade so viel verringert worden, als durch das Kohlendioxyd in Baryumcarbonat umgewandelt worden ist. Durch Subtraction der kleineren Baryumhydroxydmenge von der größeren erfährt man das Gewicht des von Kohlendioxyd gebundenen Baryumhydroxydes. Je 171 Theilen gebundenen Baryts entsprechen 44 Theile Kohlendioxyd.

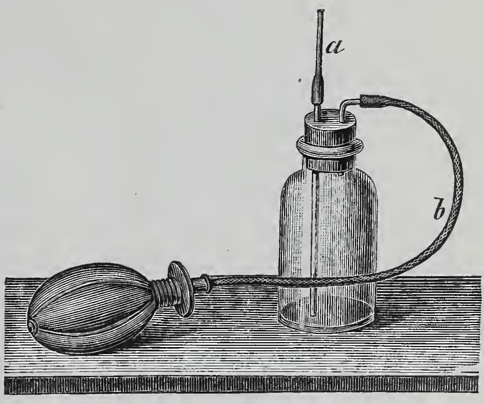
Wenn auch verhältnißmäßig einfach, erfordert diese Methode doch zu ihrer Ausführung nicht ganz bequem transportable Apparate, einen gewissen Aufwand von Zeit und Uebung in analytischen Arbeiten. Man bedient sich daher oft eines abgekürzten, im Grunde aber auf denselben Principien basirenden Verfahrens, der sogenannten minimetrischen Methode.

Vermittelst eines starkwandigen Kautschukballons (Fig. 119) von bekanntem Rauminhalte (28 Kubikcentimeter), den man jedesmal mit der Hand vollständig zusammendrückt, wobei mit Schwankungen von 1 Kubikcentimeter

*) kleiner Stechheber.

nach auf- oder abwärts 23 Kubikcentimeter herausgepreßt werden, wird die zu untersuchende Luft so lange durch Barytwasser, das in einem Fläschchen enthalten ist, hindurchgesaugt, bis die auftretende Trübung so stark geworden ist, daß man einen verticalen schwarzen Strich auf weißem Hintergrunde, der sich an der Außenwand des Fläschchens befindet, beim Durchsehen in der Richtung des größten Durchmessers eben nicht mehr wahrnimmt. Der den Kautschukballon mit der Flasche verbindende weiche Kautschukschlauch b ist mit einem nach außen sich öffnenden sogenannten Schnittventile versehen. Dies ist ein mit einem scharfen Messer hergestellter Längsschlitz, welcher beim Zusammendrücken des Ballons die Luft nach außen entläßt, wenn sie sonst keinen Ausweg hat, das Eindringen derselben hingegen nicht gestattet, weil seine Ränder sich dicht schließend aneinander legen, wenn der Ballon beim Aufhören des Druckes der Hand infolge der Elasticität seiner starken Kautschukwände saugend wirkt. Wird demnach der Kautschukschlauch zwischen Schlitz und Flasche mit den Fingern der linken Hand zusammengekneipt und dann die Kautschukbirne mit der rechten Hand vollständig comprimirt, so entweichen durch dieses Ventil 23 Kubikcentimeter Luft. Läßt man nun den Schlauch und die Birne los, so wird ein eben solches Luftvolum vermittelst des bis auf den Boden der Flasche reichende Saugrohr a durch das Barytwasser hindurchgesaugt. Das rechtwinkelige Glasrohr, über welches der Kautschukschlauch gezogen ist, mündet unterhalb des Gummistopfens. Das Fläschchen hat einen äußeren Durchmesser von 38, eine äußere Höhe von 90 Millimeter und einen Rauminhalt von 50 Kubikcentimeter.

Fig. 119.



Soll vermittelst des Apparates eine Bestimmung ausgeführt werden, so setzt man den beschriebenen Saugapparat früher so lange in Thätigkeit, bis Rohrleitung und Flasche mit der zu untersuchenden Luft des Raumes, in dem man sich befindet, vollständig gefüllt sind. Hierauf bringt man etwa 7 Kubikcentimeter klares Barytwasser, 6 Gramm Barymhydroxyd im Liter enthaltend, in das Fläschchen, und saugt unter gleichzeitiger Zählung der Zusammendrückungen der Birne, Luft durch den Apparat, bis der schwarze Strich infolge der sich allmählich steigernden Trübung der Flüssigkeit eben zu verschwinden beginnt. Jedesmal, wenn der Ballon sich mit Luft gefüllt hat, wird die in der Flasche enthaltene Luft durch Umschütteln mit der Flüssigkeit in innige Berührung gebracht. Der Zahl der erforderlichen Zusammen-

drückungen werden noch zwei hinzugerechnet, die dem Rauminhalte des Absorptionsgefäßes entsprechen. Von Lunge, der diesen Apparat in der Praxis eingeführt hat, ist eine Tabelle ermittelt worden, aus welcher einer jeden Zahl von Balloncompressionen der ihr entsprechende Kohlensäuregehalt der untersuchten Luft in hundertstel Volumprocenten angegeben ist. So entsprechen, um einige dieser Werte herauszugreifen, 4 Ballonfüllungen 0·11, 16 Ballonfüllungen 0·054 Volumprocenten Kohlensäure. Die vermittelst des minimetrischen Apparates ausgeführten Kohlendioxydbestimmungen können sich selbstverständlich an Genauigkeit mit dem Pettenkofer'schen Verfahren nicht messen.

Eine außerordentlich genaue und dabei sehr rasch auszuführende Bestimmung des Kohlendioxydes in der Luft gestattet der erst vor zwei Jahren von Petersen und Palmquist angegebene Apparat; es mangelt uns jedoch an Raum, auf die eigenartige, scharfsinnige Construction desselben einzugehen.

Der Kohlensäuregehalt der Luft in bewohnten Räumen soll nach Pettenkofer 0·1 Procent nicht übersteigen; erhebt er sich darüber, so tritt bereits das Bedürfniß nach Luftwechsel ein. Dieser Erfahrung wird indes meist nicht genügend Rechnung getragen. Sehr oft wird in Hörsälen und ähnlichen Räumen ein Kohlendioxydgehalt von 0·25 bis 0·4 Volumprocenten vorgefunden. In überfüllten, nicht genügend ventilirten Schlafsälen und Schulzimmern steigt die Kohlensäuremenge selbst noch höher. Ein selbst kurzer Aufenthalt in solchen Räumen ruft merkliches Unbehagen hervor, und ein längeres Verweilen in denselben ist der Gesundheit gewiß nur unzuträglich. Es ist erwiesen, daß das schädliche Moment nicht so sehr in Kohlendioxyd selbst, sondern in anderen flüchtigen Producten liegt, die gleichzeitig mit dem Kohlendioxyd durch den Athmungs- und Transpirationsproceß von Thieren und Menschen entstehen. So weiß man, daß Grubenarbeiter ohne Nachtheil in Räumen arbeiten, deren Luft selbst 1 Procent Kohlendioxyd enthält, aber Kohlendioxyd, welches, nicht durch Athmen entstanden, dem Innern der Erde entströmt und daher frei ist von jenen schädlichen Substanzen, deren Natur man noch nicht kennt. Ein großer Hund ist noch imstande, in einer Atmosphäre, welche auf 70 Volumina Luft 30 Volume reinen Kohlendioxydes enthält, längere Zeit zu leben. Die Beobachtung des Kohlendioxydgehaltes in der Luft geschlossener bewohnter Räume gibt eben nur einen Maßstab für die Menge jener flüchtigen organischen Verbindungen, welche mit dem Kohlendioxyd gleichzeitig aus den Lungen ausgeathmet werden, und die sich bekanntlich in solchen Räumen dem Geruchssinn in unangenehmer Weise fühlbar machen.

Weit schädlicher wie das Kohlendioxyd noch ist der bei unzweckmäßiger Art der Beheizung mitunter auftretende Gehalt an Kohlenoxyd CO. Diese Verbindung wirkt schon, in geringer Menge eingeathmet, als ein verderbliches Gift. Eine Luft, die auch nur 1 Procent derselben enthält, wirkt geradezu tödtlich. Mit dem Nachweise dieser Substanz und mit den Mitteln

ihr Auftreten in Wohnräumen zu verhindern, wollen wir uns bei passender Gelegenheit beschäftigen.

In Fabriksorten, namentlich dort, wo große Mengen Steinkohlen verbrannt oder größere Mengen von schwefelhältigen Erzen geröstet werden, enthält die Luft mitunter ganz bedeutende Mengen von Schwefelsäure als Product der Verbrennung des in diesen Materialien enthaltenen Schwefels. So fand Smith im Regenwasser in Manchester freie Schwefelsäure, die offenbar aus der Luft dieses Ortes hineingelangt war. Ein Liter desselben enthielt nicht weniger als 100 Milligramm freie Schwefelsäure. Außer freiem Stickstoff enthält die Luft auch (allerdings minimale Mengen) Verbindungen des Stickstoffes, namentlich Ammoniak, Salpetersäure und salpetrige Säure, welche als Producte der Fäulniß stickstoffhältiger organischer Substanzen, sowie infolge elektrischer Entladungen in die Atmosphäre gelangen. Entsprechend dem geringen Ammoniakgehalte der Luft müssen bei Bestimmung desselben große Quantitäten Luft in Arbeit genommen werden.

Um das Ammoniak der Luft zu fixiren, werden vermittelst einer Saugvorrichtung mehrere Kubikmeter Luft durch eine verdünnte Salzsäurelösung hindurchgeleitet, in welcher sich das Ammoniak als Ammoniumchlorid oder Salmiak vorfindet und seiner Menge nach bestimmt werden kann.

Endlich mag noch daran erinnert werden, daß ein äußerst geringer Theil des Luftsauerstoffes in der Form des Ozons darin enthalten ist. Das wichtigste über den Ozongehalt der Luft wurde bereits in dem betreffenden Capitel mitgetheilt.

Ammoniak

(Salmiakgeist).

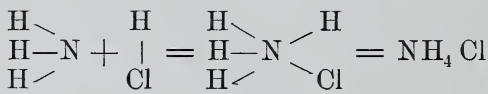
Volumgewicht = 8·5, Moleculargewicht = 17, Molecularformel NH_3.

Vorkommen. Das in der Natur vorkommende Ammoniak wird durch Zersetzung complicirterer Verbindungen, welche Wasserstoff und Stickstoff bereits mit einander und mit anderen Elementen verbunden enthalten, gebildet. Es sind dies die stickstoffhältigen organischen Substanzen, zumeist das Eiweiß, welche Ammoniak sowohl beim Erhitzen über ihren Zersetzungspunkt, als auch bei ihrer Verwesung und Fäulniß entstehen lassen. Wohl das gesammte, in der Atmosphäre vorfindliche Ammoniak darf als Zersetzungsproduct von Eiweiß und ähnlichen Verbindungen betrachtet werden.

Eigenschaften. Ammoniak ist ein farbloses Gas von starkem stechenden, die Augen zu Thränen reizendem Geruche, bei gewöhnlicher Temperatur bei einem Drucke von 7 Atmosphären, unter gewöhnlichem Drucke bei —40° C. zu einer farblosen Flüssigkeit condensirbar, die bei —80° erstarrt. Es ist in Wasser ungemein leicht löslich. Ein Volum Wasser absorbirt sein circa 1000faches Volum an Ammoniak. Diese wässerige Ammoniaklösung, welche

den Geruch der gasförmigen Verbindung besitzt, kommt unter dem Namen Salmiakgeist in den Handel. Der durch Säuren geröthete Lackmusfarbstoff wird durch Ammoniak gebläut. Damit steht im Einklange, daß Ammoniak imstande ist, mit Säuren Salze zu liefern, sich demnach wie eine Base verhält.

Bei der Vereinigung von trockenem Ammoniakgas mit trockenen Säuren muß eine directe Vereinigung des Ammoniaks und der Säure angenommen werden. Der im Ammoniak dreiwertig fungirende Stickstoff macht bei Gegenwart einer Säure noch eine vierte und fünfte Valenz geltend, von denen die eine den Wasserstoff, die andere den übrigen Rest der Säure bindet, wie aus der Bildung von Chlorammonium NH_4Cl, die in der folgenden Gleichung dargestellt ist, ersehen werden kann.



Chlorammonium oder Salmiak.

In allen Verbindungen, welche aus Ammoniak und einer Säure entstehen, ist demnach das einwertige Radical NH_4 enthalten, das den Namen Ammonium führt. Diese Atomgruppe fungirt wie ein einwertiges Metall Die Salze: NH_4Cl Ammoniumchlorid, NH_4NO_3 Ammoniumnitrat, NH_4NO_2 Ammoniumnitrit, $(NH_4)_2S$ Ammoniumsulfid, $(NH_4)_2SO_4$ Ammoniumsulfat, NH_4HSO_4 Ammoniumhydrosulfat und viele andere, erscheinen den Kaliumsalzen, beispielsweise KCl, KNO_3, KNO_2, K_2S, K_2SO_4, $KHSO_4$, ganz analog zusammengesetzt, wenn man sich einmal daran gewöhnt hat, die Gruppe NH_4, zusammengenommen, als etwas Ganzes zu betrachten. Die Analogie der Ammoniumsalze gerade mit den Kaliumverbindungen erstreckt sich aber nicht bloß auf die chemische Zusammensetzung, sondern in sehr weitgehender Weise auch auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Die Ammoniumverbindungen zeigen immer dieselbe Krystallform, meist denselben Krystallwassergehalt und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse, wie die entsprechenden Kaliumsalze. Es hat eine Zeit gegeben, wo man geglaubt hat, daß das Radical NH_4, isolirt, metallähnliche Eigenschaften besitzen müßte. In diesem Glauben wurde man bestärkt durch eine eigenthümliche Verbindung des Ammoniums mit dem Quecksilber, in welcher, wie in den Verbindungen des Quecksilbers mit Metallen überhaupt, in den Amalgamen, der metallische Charakter des Quecksilbers erhalten bleibt. Dieses »Ammoniumamalgam« entsteht, wenn man Natriumamalgam mit Chlorammoniumlösung übergießt

$$HgNa + NH_4Cl = HgNH_4 + NaCl.$$

Das Natriumamalgam schwillt dabei zu einer äußerst voluminösen, butterweichen metallischen Masse an, welche nur innerhalb der Chlorammo-

niumlösung einigermaßen beständig, an der Luft und im Wasser zu Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zerfällt.

Heute weiß man, daß Radicale nicht wirklich als solche isolirt werden können, daß sie nur als Theile in ihren Verbindungen existiren. Speculationen, ob dem freien Ammonium metallische oder nicht metallische Eigenschaften zukämen, sind daher vollkommen überflüssig geworden.

Condensirtes wasserfreies Ammoniak löst metallisches Kalium und Natrium zu intensiv blauen Flüssigkeiten, welche beim Verdunsten des Ammoniaks die ursprünglichen Metalle scheinbar unverändert zurücklassen.

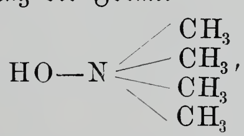
Den Grund der außerordentlichen Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser sucht man in der Bildung des Ammoniumhydroxydes, welches man indes, weil es wieder sehr leicht in Ammoniak und Wasser zerfällt, für sich nicht darstellen kann.

$$NH_3 + HOH = NH_4OH.$$

Die hypothetische Annahme des Ammoniumhydroxydes bringt die Bildung der Ammoniumsalze aus wässerigem Ammoniak und Säuren unter denselben Gesichtspunkt, wie die Bildung der Salze aus Metallhydroxyden. Ein Blick auf die nachfolgenden Gleichungen wird dies ohne Weiteres verständlich machen:

$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$$
$$KOH + HCl = KCl + H_2O$$
$$2NH_4OH + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$
$$2KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H_2O.$$

Eine wesentliche Stütze findet die Annahme von der Existenz des Ammoniumhydroxydes in dem Vorkommen gewisser organischer Verbindungen, welche sich uns als Ammoniumhydroxyd darstellen, dessen vier an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome durch vier einwertige kohlenstoffhältige Radicale ersetzt sind. Eine Verbindung der Formel



das Tetramethylammoniumhydroxyd, ist die einfachste zusammengesetzte dieser sogenannten Ammoniumbasen.

Ammoniak ist brennbar. Es gelingt allerdings nicht, das Gas unter gewöhnlichen Umständen in der Luft zur Entzündung zu bringen; in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff aber brennt es mit wenig leuchtender graugelber Flamme. Eine langsame Verbrennung des Ammoniaks kann man in einfacher Weise folgendermaßen einleiten: Man füllt eine geräumige Flasche etwa zu $^1/_{20}$ mit concentrirtem wässerigen Ammoniak und schüttelt diesen um, so daß der Raum über der Flüssigkeit mit einem Gemenge von aus dem Ammoniakwasser abdunstenden NH_3 und Luft gefüllt ist. Bringt man nun

eine glühende Platinspirale in diesen Raum, so glüht dieselbe weiter, indem an ihrer Oberfläche, allerdings ohne sichtbarer Flamme, das Ammoniakgas auf Kosten des Luftsauerstoffes verbrennt. Diese Verbrennungsproducte, Ammoniumnitrat und Ammoniumnitrit, erfüllen die Flasche in Form weißer Nebel und werden nach einiger Zeit von der Flüssigkeit aufgenommen. In dieser können die an Ammoniak gebundene Salpetersäure und salpetrige Säure vermittelst der ihnen eigenthümlichen Reactionen nachgewiesen werden. Die Bildung von Ammoniumnitrat durch Verbrennung des Ammoniaks wird durch die Gleichung

$$2\,NH_3 + 2\,O_2 = NH_4NO_3 + H_2O$$

veranschaulicht. Ganz ähnlich ist die Bildungsgleichung des Ammoniumnitrits

$$2\,NH_3 + 3\,O = NH_4NO_2 + H_2O.$$

Durch den elektrischen Funken wird Ammoniakgas in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt. Man kann dieses Verhalten benützen, um vermittelst des uns bereits bekannten Vorlesungseudiometers von Hofmann (Fig. 117) zu zeigen, daß Ammoniak hierbei sein doppeltes Volum eines Gemenges von Stickstoff und Wasserstoff liefert, welches der Raumerfüllung nach aus $^3/_4$ Wasserstoff und $^1/_4$ Stickstoff besteht. Man bringt in das mit Quecksilber gefüllte Eudiometer reines Ammoniakgas, dessen Volum man nach Gleichstellung des Quecksilberniveaus in beiden Schenkeln abliest. Es seien dies z. B. 24 Kubikcentimeter. Läßt man nun zwischen den Platindrähten den durch einen Inductionsapparat erzeugten Funken so lange durchschlagen, als sich das Gasvolum noch vergrößert, und stellt das Quecksilber wieder zu beiden Seiten gleich, so findet man, daß sich das Gasvolum verdoppelt hat; es beträgt in unserem Beispiele 48 Kubikcentimeter. Um zu zeigen, daß drei Viertel davon, das sind 36 Kubikcentimeter, aus Wasserstoff bestehen, läßt man Sauerstoff im Ueberschusse in den Apparat eintreten, so daß nun das Gasvolum etwa 150 Kubikcentimeter betrage. Schlägt nun der Funke durch, so entsteht aus dem gesammten vorhandenen Wasserstoffe und einem Theile des Sauerstoffes Wasser, das sich condensirt. Bei gleicher Quecksilberhöhe in beiden Schenkeln würden wir nun ein geringeres Gasvolum ablesen, in unserem Falle 96 Kubikcentimeter. Die Differenz 150 — 96 = 54 Kubikcentimeter war vor der Explosion Knallgas und zwei Drittel davon, also 36 Kubikcentimeter, waren Wasserstoff gewesen.

Läßt man den noch vorhandenen Rest von Sauerstoff vermittelst alkalischer Pyrogallussäurelösung absorbiren, so verbleiben 12 Kubikcentimeter eines Gases, welches seinen Eigenschaften nach sich als Stickstoff erweist.

24 Kubikcentimeter Ammoniak wurden demnach zersetzt zu
12 » Stickstoff und
36 » Wasserstoff, oder

1 Volum Ammoniak zu
$^1/_2$ » Stickstoff und
$^3/_2$ » Wasserstoff oder in ganzen Zahlen

Ammoniak = Stickstoff + Wasserstoff

$$\underset{\text{2 Volum}}{2\,NH_3} = \underset{\text{1 Volum}}{N_2} + \underset{\text{3 Volum}}{3\,H_2}.$$

Bildungsweise und Darstellung des Ammoniaks. Wenn sich auch Stickstoff und Wasserstoff unter gewöhnlichen Umständen nicht direct mit einander vereinigen, so geschieht dies wenigstens theilweise, wenn man in einem Gemenge der beiden Gase dunkle elektrische Entladungen ohne Funkenbildung hervorruft. Leichter treten beide Elemente im Entstehungszustande (in stato nascendi) zusammen. Wird in irgend einer Flüssigkeit, in welcher sich entweder Sauerstoffverbindungen oder sauerstoffhältige Säuren des Stickstoffes, z. B. Salpetersäure oder salpetrige Säure, gelöst befinden, Wasserstoff entwickelt, so wird diesen Verbindungen vorerst Sauerstoff entzogen, bis sie zum Stickstoff selbst reducirt sind. Dieser aber vereinigt sich im Entstehungszustande mit eben frei werdendem Wasserstoff zu Ammoniak. Auf diese Weise ist die Bildung von Ammoniak zu erklären, welche erfolgt, wenn man in eine mit Kaliumhydroxyd versetzte Salpeterlösung metallisches Zink einlegt. Dieses bildet mit dem Kaliumhydroxyd, Zinkoxydkalium und Wasserstoff, und der Wasserstoff verändert die Salpetersäure des Nitrats in der oben angedeuteten Weise.

$$a)\quad Zn + KOH = Zn < {OK \atop OK} + H_2$$
$$b)\quad HNO_3 + 4H_2 = NH_3 + 3\,H_2O.$$

Ammoniak bildet sich in nicht unbeträchtlicher Menge bei der trockenen Destillation stickstoffhältiger organischer Substanzen. Solche sind auch in der Steinkohle enthalten, so daß bei der Herstellung von Leuchtgas durch Erhitzen von Steinkohle Ammoniakverbindungen als Nebenproduct erhalten werden, hauptsächlich in Form von freiem Ammoniak und kohlensaurem Ammonium. Die aus den Gasretorten entweichenden Gase und Dämpfe passiren einen Kühlapparat (Scrubber), in welchem sich die dampfförmigen Substanzen als Flüssigkeit niederschlagen, während die gasförmigen, um von dem darin enthaltenen Schwefelwasserstoff befreit zu werden, den mit Lamingscher Masse, einem Gemenge von Eisenvitriol und Kalk, gefüllten Reinigungsapparat passiren müssen, bevor sie in den Gasometer gelangen.

Die condensirten Destillationsproducte der Steinkohle scheiden sich beim ruhigen Stehen in zwei Schichten: Theer und Gaswasser. Das Gaswasser reagirt alkalisch und enthält neben anderem auch Ammoniak und kohlensaures Ammonium. Durch Neutralisiren mit Schwefelsäure und Eindampfen erhält

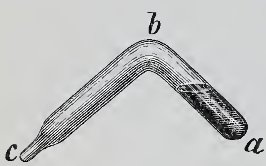
man daraus das verhältnißmäßig schwer lösliche Ammoniumsulfat, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren*) gereinigt werden kann.

Durch Erhitzen des so gereinigten Ammoniumsulfats oder auch von auf ähnliche Weise dargestelltem Chlorammonium und Kalk wird Ammoniakgas, und wenn man dieses in Wasser einleitet, wässeriges Ammoniak gewonnen.

$$2NH_4 Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Man kann sich hierzu einer Glas- oder Metallretorte bedienen, und läßt das entwickelte Gas, um übergerissene Theilchen festzuhalten, ein mit einer geringen Menge concentrirtem Ammoniak gefülltes Waschgefäß und — falls das Gas in trockenem Zustande gewonnen werden soll — noch eine Röhre, welche mit Stücken festen Kaliumhydroxydes gefüllt ist, passiren. Es geht nicht an, sich zum Trocknen des Ammoniaks der concentrirten Schwefelsäure zu bedienen, weil sich diese damit verbinden würde, und ebensowenig des Chlorcalciums, weil auch dieses, sowie die meisten Metallchloride, Ammoniak zu binden, imstande ist.

Fig. 120.



Eine dieser Verbindungen, das Chlorsilberammoniak, kann man zweckmäßig zur Demonstration der Verflüssigung des Ammoniaks verwenden. Man bringt sie in das untere zugeschmolzene Ende einer dickwandigen Glasröhre, biegt diese bei b, wie aus Figur 120 zu ersehen, um, und schmilzt das andere Ende bei c zu. Wird der Schenkel c stark erkältet, die Silberverbindung im Schenkel a aber durch Erhitzen in Ammoniak und Chlorsilber zersetzt, so verdichtet sich das Ammoniak im kalten Theile des Rohres, wird aber, wenn man mit dem Erhitzen und Abkühlen aufhört, vom Chlorsilber wieder aufgenommen. Der Versuch kann mit derselben Röhre beliebig oft wiederholt werden.**)

Gasförmiges Ammoniak läßt sich endlich durch gelindes Erwärmen seiner gesättigten wässerigen Lösung gewinnen, die hierbei einen Theil des Gases abgiebt.

---

*) Eine krystallisirbare Substanz wird umkrystallisirt, indem man eine in der Hitze gesättigte Lösung herstellt und dieselbe, eventuell noch durch Filtriren, wodurch ungelöste Körper entfernt werden, gereinigt, erkalten läßt. Da die meisten Lösungsmittel von den gelösten Substanzen in der Kälte weniger aufzunehmen vermögen, wird sich dieselbe beim Erkalten zum großen Theile ausscheiden, während leichter lösliche Verunreinigungen in den »Mutterlaugen« bleiben.

**) In ähnlicher Weise wurden auch andere, nicht zu schwierig coërcible Gase vermittelst des oben beschriebenen knieförmigen Rohres von Faraday condensirt. Der Apparat wird daher auch als Faraday'sche Röhre bezeichnet. In den einen Schenkel wurde jedesmal jene Substanz gebracht, welche wo möglich durch bloßes Erhitzen das gewünschte Gas lieferte und nach dem Zuschmelzen des Rohres diese Seite erhitzt, die andere abgekühlt. So wurde beispielsweise vermittelst des bereits erwähnten Chlorhydrats flüssiges Chlor, mittelst Ammoniumnitrats flüssiges Stickoxydul gewonnen.

Nachweis des Ammoniaks. Freies Ammoniak ist leicht an seinem Geruche, an der Bläuung von rothem Lackmuspapier durch die Dämpfe der Substanzen, die es enthalten, sowie an den dichten weißen Nebeln zu erkennen, welche auftreten, wenn man einen mit wässeriger Salzsäure befeuchteten Glasstab in diese Dämpfe hält. Die Nebelbildung wird hier durch das Entstehen von festen Chlorammoniumtheilchen bedingt.

Aus Ammoniumsalzen muß das Ammoniak, um dasselbe in beschriebener Weise nachweisen zu können, erst durch Erhitzen mit starken Basen, etwa Aetzkali, in Freiheit gesetzt werden. Gelegentlich der Besprechung der Verunreinigungen natürlicher Wässer ist bereits des Neßler'schen Reagens, als eines außerordentlich empfindlichen Mittels zum Nachweise des Ammoniaks, gedacht worden. Es ist dies eine mit Kalilauge versetzte Auflösung von Quecksilberjodid HgJ_2 in wässeriger Jodkaliumlösung. Die beim Zusammentreffen des Neßler'schen Reagens mit Ammoniak oder ammoniumsalzhältigen Flüssigkeiten entstehende ockerfarbige Verbindung ist Dimercurammoniumjodid.*)

$$NH_3 + 2\,HgJ_2 + 3\,KOH = N\left(\overset{}{\underset{II}{Hg}}\right)_2 J + 4\,KJ + 3\,H_2O.$$

Anwendungen. Concentrirtes wässeriges Ammoniak oder auch verflüssigtes gasförmiges dienen als kälteerzeugende Mittel in den Carré'schen Eismaschinen. Nach dem Solvay'schen Ammoniaksoda-Verfahren wird Ammoniak einer Kochsalzlösung zugesetzt, um durch Einleiten von Kohlendioxyd neben Chlorammonium Natriumbicarbonat zu erhalten. Es wird außerdem vielfach in der Färberei und in der Pharmacie verwendet, und dient endlich zur Darstellung einer großen Zahl von organischen Stickstoffverbindungen.

Salpetersäure, salpetrige Säure und die Oxyde des Stickstoffes.

Stickstoff bildet mit Sauerstoff die fünf Oxyde: N_2O Stickoxydul, NO Stickoxyd, N_2O_3 Stickstofftrioxyd oder Anhydrid der salpetrigen Säure, NO_2 (N_2O_4) Stickstofidioxyd (Stickstofftetroxyd) und N_2O_5 Stickstoffpentoxyd oder Anhydrid der Salpetersäure.

Alle diese Oxyde werden aus der Salpetersäure dargestellt, theils durch bloße Wasserentziehung, wie das Stickstoffpentoxyd, theils durch Entziehung nicht bloß von Wasser, sondern auch von Sauerstoff, wodurch man, je nachdem die Reduction mehr oder minder weit vorschreitet, zu jedem beliebigen der übrigen vier Stickoxyde gelangen kann. Wir wollen daher, zumal sie auch sonst die größte technische Bedeutung besitzt, uns vorerst mit der Salpetersäure

$$HNO_3 \text{ oder } H-O-N \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{matrix} \text{ oder } H-O-N< \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$$

beschäftigen.

*) Mercurius, ältere lateinische Bezeichnungsweise für Quecksilber.

Vorkommen. Da sich diese Säure beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemenge von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf in geringer Menge bildet, diese Bedingungen aber in unserer Atmosphäre, in welcher fortwährend elektrische Entladungen stattfinden, erfüllt sind, so findet man die Salpetersäure als Ammoniumsalz, wenn auch in äußerst geringer Menge, in der atmosphärischen Luft vor. Sonst ist sie in freiem Zustande nicht, um so häufiger aber in Form ihrer Salze, in der Natur beobachtet worden. Salpetersaure Salze bilden sich immer, wenn stickstoffhältige organische Substanz bei Gegenwart starker Basen oder der entsprechenden Carbonate, wie des kohlensauren Calciums, kohlensauren Natriums, kohlensauren Kaliums, in Verwesung übergehen. An manchen Orten wittert salpetersaures Kalium aus dem Boden aus. In Ställen und Pissoirs ist oft die Bildung von salpetersaurem Calcium zu beobachten, und in früheren Zeiten wurde der Kalisalpeter in den Salpeterplantagen gewonnen, indem man stickstoffhältige thierische Abfallstoffe und Asche, welche das nöthige Kaliumcarbonat lieferte, zu großen Haufen schichtete und einem lange andauernden Verwesungsprocesse an der Luft überließ. Heute weiß man, daß diese Bildung von salpetersauren Salzen das Werk einer mikroskopischen Pilzart ist. Auch andere höher organisirte Pflanzen wandeln einen Theil des von ihnen aufgenommenen Stiffstoffes in Nitrate um. Namentlich in den »Schuttpflanzen« häufen sich diese Salze in so großer Menge an, daß sie oft an den Stengeln und Blättern derselben in Form von glitzernden Kryställchen sichtbar werden. Die ungeheuren Lager von salpetersaurem Natrium, welche man namentlich im chilenischen Gebiete vorfindet und ausbeutet, verdanken ihre Entstehung unzweifelhaft einer ähnlichen Ursache. Aus dem Natriumnitrat wird auch so ziemlich alle Salpetersäure des Handels gewonnen.

Eigenschaften. Die Salpetersäure ist eine, wenn rein, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die unter theilweiser Zersetzung in Oxyde des Stickstoffes, Sauerstoff und Wasser bei 86° siedet. Dem Lichte ausgesetzt, färbt sie sich in concentrirtem Zustande sehr bald gelb, indem neben Wasser und Sauerstoff Stickstofftetroxyd entsteht.

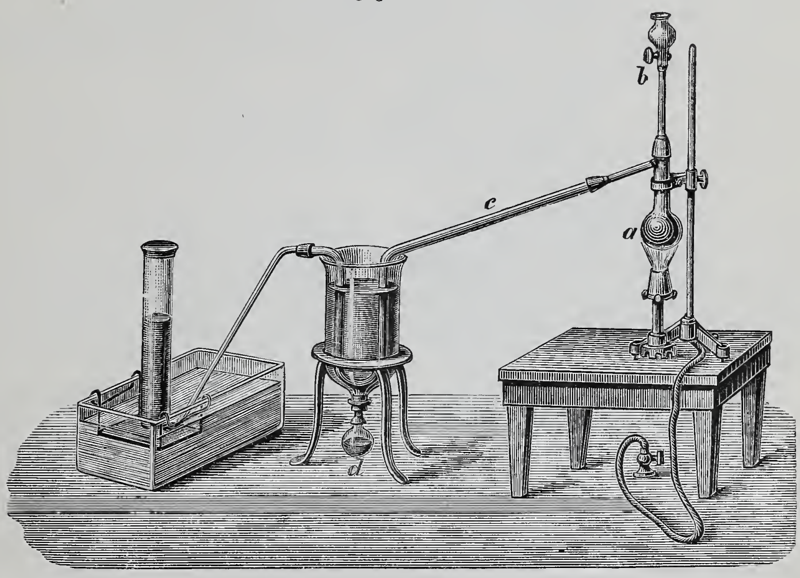
$$2\,HNO_3 = H_2O + N_2O_4 + O.$$

Sie wird bei —50° C. fest und ist mit Wasser unter freiwilliger Erwärmung in jedem Verhältnisse mischbar. Die concentrirte Säure besitzt das specifische Gewicht 1·522.

Wird eine wässerige Salpetersäure destillirt, so geht vorerst, je nach der Concentration, entweder bloß Wasser oder verdünntere Salpetersäure über, bis das Thermometer allmählich von 100 auf 120° C. gestiegen ist. Nun bleibt der Siedepunkt constant, und es destillirt eine Säure von 68 Procent Gehalt und dem specifischen Gewichte 1·414 über. Es ist dies nicht etwa eine wirkliche chemische Verbindung von Wasser mit Salpetersäure, sondern ein bloßes Gemenge. Destillirt man nämlich dieselbe 68procentige Säure unter verringertem oder erhöhtem Drucke, so zeigt sie nun keinen

constanten Siedepunkt mehr, und wenn man das Destillat in gesonderten Antheilen auffängt, zeigen dieselben verschiedenen Säuregehalt. Einer dieser Antheile geht allerdings bei constanter Temperatur über, enthält aber mehr oder weniger als 68 Procent Säure, je nachdem der Druck höher oder niedriger war als 760 Millimeter. Bei 260° zerfällt concentrirte Salpetersäure vollständig in Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Wasser. Diese Zersetzung läßt sich vermittelst des nebenstehend abgebildeten Apparates (Fig. 121) leicht zeigen. Man läßt vermittelst des mit Hahn versehenen Trichters b Salpetersäure in das zum Glühen erhitzte, mit Bimssteinstücken gefüllte*) Platinkölbchen Tropfen um Tropfen einfließen und leitet die ent-

Fig. 121.



stehenden rothbraunen Dämpfe in das stark abgekühlte Gabelrohr, an dessen vertical absteigendem Aste sich das Kölbchen d befindet. In diesem condensirt ein Theil des Gases zu einer braunen Flüssigkeit, Stickstoffdioxyd NO_2, während der nicht condensirte Theil vermittelst eines Gasentbindungsrohres in einem Cylinder über Wasser aufgefangen, seinen Eigenschaften nach als Sauerstoff erkannt wird.

Schon aus diesem Verhalten sieht man, wie leicht die Salpetersäure einen Theil ihres Sauerstoffes abgibt. Damit steht im Einklange, daß ihr durch Körper, die sich leicht mit Sauerstoff verbinden, dieser entzogen wird, was mit einer Oxydation der betreffenden Substanz und mit gleichzeitiger

*) Durch den Bimsstein soll die glühende feste Oberfläche vergrößert werden.

Reduction der Salpetersäure verbunden ist. Läßt man beispielsweise in mäßiger Hitze Arsentrioxyd auf Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·33 einwirken, so entsteht Stickstofftrioxyd neben Arsensäure.

$$2\,HNO_3 + 2\,H_2O + As_2O_3 = 2\,H_3AsO_4 + N_2O_3.$$

Daneben bilden sich kleine Mengen Stickstoffdioxydes. Wird hingegen Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·2 mit metallischem Kupfer erhitzt, so schreitet die Reduction der Säure noch weiter vor, bis zum Stickoxyd, indem sich gleichzeitig Kupfernitrat bildet.

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O.$$

Läßt man Zink auf verdünnte Salpetersäure in der Kälte einwirken, so bildet sich neben anderen Stickoxyden auch Stickoxydul, während das Zink in sein salpetersaures Salz umgewandelt wird.

$$4\,Zn + 10\,HNO_3 = 4\,Zn(NO_3)_2 + N_2O + 5\,H_2O.$$

Diese Reductionen der Salpetersäure finden sich in den nachfolgenden Gleichungen übersichtlicher dargestellt:

$$2\,HNO_3 = N_2O_3 + H_2O + 2\,O$$
$$2\,HNO_3 = 2\,NO + H_2O + 3\,O$$
$$2\,HNO_3 = N_2O + H_2O + 4\,O.$$

Der Sauerstoff wird hier niemals frei, sondern dient dazu, das Arsentrioxyd zu Arsenpentoxyd, das Kupfer zu Kupferoxyd, das Zink zu Zinkoxyd zu oxydiren. Das Arsenpentoxyd verbindet sich dann erst mit vorhandenem Wasser zu Arsensäure, während die Oxyde des Kupfers und Zinkes durch noch vorhandene Salpetersäure in die zugehörigen Nitrate und Wasser umgewandelt werden.

Einige Oxydationswirkungen der Salpetersäure sind uns schon bekannt, so die Ueberführung des Schwefels und des Schwefeldioxydes in Schwefelsäure, des Jods in Jodsäure und des Selens in selenige Säure. In ähnlicher Weise wird Arsen zu Arsensäure, Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt.

Es gibt nur wenige Metalle, welche von Salpetersäure nicht angegriffen werden. Die meisten werden von derselben in ihre salpetersauren Salze, einige in die zugehörigen Metallsäuren übergeführt. Nur die edlen Metalle, Gold, Platin, Iridium, widerstehen der Wirkung der Salpetersäure vollständig. Man kann daher vermittelst der Salpetersäure Gold von unedlen Metallen trennen und goldähnliche Metalllegirungen von echtem Golde unterscheiden. Die Salpetersäure führt wegen dieser ihrer Anwendung auch den Namen Scheidewasser. Als Königswasser wird eine Mischung von 2 Theilen concentrirter Salzsäure und 1 Theil concentrirter Salpetersäure bezeichnet, welche auch die edlen Metalle, und darunter Gold, »den König der Metalle«, zu lösen vermag. Die lösende Wirkung des Königswassers beruht hauptsächlich auf dem darin enthaltenen Chlor, welches durch Oxydation der Chlorwasserstoffsäure durch die Salpetersäure entsteht. Die Königswasserlösung des Goldes enthält Goldchlorid, die des Platins Platinchlorid.

Darstellung der Salpetersäure. Die Säure wurde früher durch Destillation von Kaliumnitrat mit Schwefelsäure gewonnen, während man sich jetzt des bedeutend billigeren Natriumnitrats (Chilisalpeter) bedient. Je nach dem Mengenverhältniß der Schwefelsäure und des salpetersauren Salzes erhält man zwei verschiedene Producte. Entweder ein wenig gefärbtes, schlechtweg als Salpetersäure bezeichnetes Destillat, oder die rothe rauchende Salpetersäure. Letztere verdankt ihre Farbe und die Eigenschaft, rothbraune Dämpfe auszustoßen, ihrem Gehalte an Stickstoffdioxyd, welches, wie erwähnt, beim Ueberhitzen von Salpetersäure entsteht. Wir haben bereits gelegentlich der Darstellung von Chlorwasserstoff aus Chlornatrium erfahren, daß der Umtausch des ersten Wasserstoffatoms der Schwefelsäure durch Natrium leichter vonstatten geht, als der des zweiten. Aehnliches findet bei der Wechselwirkung von Natriumnitrat und Schwefelsäure statt. Während die Reaction

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$

sich noch bei einer Temperatur vollzieht, bei welcher die Salpetersäure ihrer Hauptmenge nach noch unzersetzt überdestillirt, findet die gemäß der Gleichung

$$NaNO_3 + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HNO_3$$

verlaufende Umsetzung erst bei so hoher Temperatur statt, daß die dabei entstehende Salpetersäure theilweise den uns bereits bekannten Zerfall in Wasser, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd erleidet. Das sich entwickelnde Stickstoffdioxyd löst sich in der bereits überdestillirten Salpetersäure, wodurch sie erst zur rothen, rauchenden Salpetersäure wird. Indem man daher auf 1 Molecül Schwefelsäure bloß 1 oder 2 Molecüle Salpeter einwirken läßt, erhält man im ersten Falle die gewöhnliche, im zweiten die rauchende Salpetersäure.

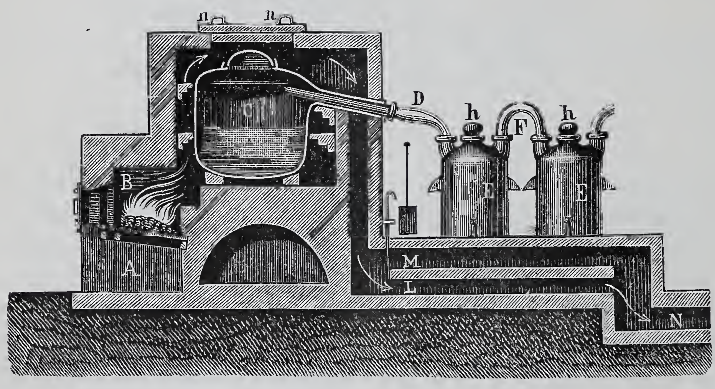
Figur 122 veranschaulicht die fabriksmäßige Darstellung der Salpetersäure. C ist die in einem Ofen erhitzte gußeiserne Retorte, die das Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure enthält, B der Feuerraum. D ein Steingut- oder Porzellanrohr, welches bis ins Innere der Retorte reicht und diese mit den Steingutvorlagen E verbindet, die unter einander durch die Röhren F verbunden sind. Damit diese Vorlagen, deren gewöhnlich eine größere Zahl hintereinander geschaltet werden, nicht durch das rasche Erhitzen vermittelst der in dieselben gelangenden heißen Salpetersäuredämpfe springen, werden sie vor Beginn der Operation vorgewärmt, indem man durch eine geeignete Schliebervorrichtung die Feuerluft zwingt, den Canal N, auf welchem die Vorlagen stehen, zu passiren und diese so zu erwärmen. Die Anwendung von Gußeisen als Material für die Destillirblase ist durch eine Eigenthümlichkeit des Eisens ermöglicht, welche als Passivität desselben bekannt ist. Dieses Metall wird von concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen, weil sich oberflächlich eine schützende, äußerst dünne Eisenoxydhaut bildet. Durch Berührung des Eisens mit Kupfer oder einem anderen Metalle innerhalb der

Salpetersäure wird die Passivität des Eisens aufgehoben; unter den Umständen, wie sie bei der beschriebenen Fabrikation der Salpetersäure obwalten, bleibt sie jedoch bestehen.

Anwendung der Salpetersäure. Außer zur Scheidung des Goldes von unedlen Metallen verwendet man die Salpetersäure auch in der Metalläßerei, ferner als depolarisirende Flüssigkeit in galvanischen Elementen, im größten Maßstabe jedoch zur Herstellung von Explosivkörpern, wie Nitroglycerin und Dynamit, Schießbaumwolle, Pikrinsäure, Xylit, Roburit, Sprenggelatine u. s. w., außerdem zur Erzeugung einer großen Zahl von stickstoffhältigen Kohlenstoffverbindungen, die in der Theerfarberfabrikation ausgedehnte Anwendung finden.

Bezüglich des Nachweises der Salpetersäure ist das Nöthige gelegentlich der Untersuchung der natürlichen Wässer bereits gesagt worden.

Fig. 122.



Historisches. Die Salpetersäure war bereits dem arabischen Alchymisten Geber im IX. Jahrhundert n. Chr. bekannt, der sie durch Erhitzen von Kupfervitriol und Alaun mit Salpeter gewann. Erstere gaben dabei Schwefelsäure, welche die Salpetersäure aus dem letzteren frei machte. Die jetzige Darstellung wurde zuerst von Glauber im XVII. Jahrhunderte gelehrt.

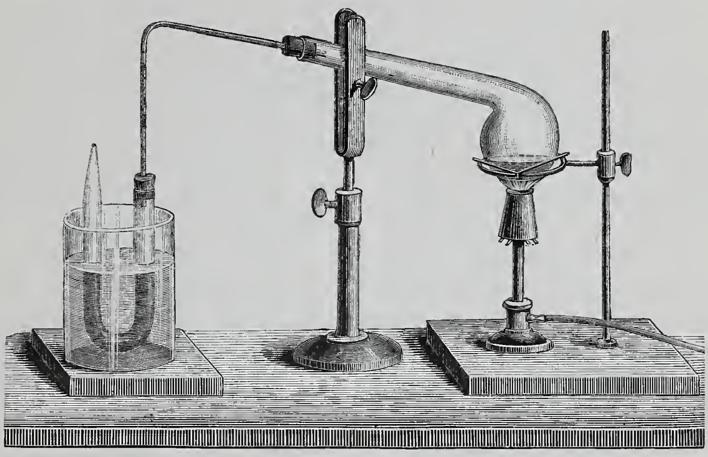
Stickstoffpentoxyd oder das Anhydrid der Salpetersäure, N_2O_5, wird am einfachsten aus höchst concentrirter Salpetersäure durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd in der Kälte, wobei dieses als wasserentziehendes Mittel wirkt, gewonnen.

$$2\,HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2\,HPO_3.$$

Nachdem man das Phosphorpentoxyd in kleinen Partien in die mit Eis gekühlte Salpetersäure eingetragen hat, eine Operation, die wegen der heftigen Einwirkung sehr vorsichtig vorgenommen werden muß, wird das Gemisch in einer Retorte bis zur langsamen Destillation vermittelst eines

schwach geheizten Wasserbades erhitzt und der als Vorlage dienende Kolben dabei durch kaltes Wasser gekühlt. In der Vorlage findet man zwei Flüssigkeitsschichten, deren obere abgegossen und in einer Kältemischung zum Krystallisiren gebracht wird. Stickstoffpentoxyd bildet rhombische Prismen und ist — bei niedriger Temperatur farblos — schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gelblich gefärbt und schmilzt bei 30° C. zu einer dunklen Flüssigkeit, die zwischen 45 und 50° unter Ausstoßung brauner Dämpfe und theilweiser Zersetzung in sauerstoffärmere Stickoxyde destillirt. Bei raschem Erhitzen zersetzt es sich unter Explosion. Ja schon beim bloßen Aufbewahren tritt Zersetzung und schließlich freiwillige Explosion ein, um so später, auf

Fig. 123.



je niedrigerer Temperatur es gehalten wird. Mit Wasser verbindet es sich unter starker Erwärmung zu Salpetersäure.

$$N_2O_5 + H_2O = 2\,HNO_3.$$

Stickstoffdioxyd, NO_2, entsteht als dunkelrothbraunes Gas, wie wir gesehen haben, schon beim Erhitzen der concentrirten Salpetersäure. Es bildet sich außerdem sehr leicht, wenn Stickoxyd mit Sauerstoff zusammentrifft,

$$NO + O = NO_2.$$

Dieses an und für sich farblose Gas wird daher beim Hinzutreten von Sauerstoff oder Luft sofort rothbraun. Gewöhnlich wird es jedoch aus Bleinitrat dargestellt, welches dabei entsprechend der Gleichung

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + 2\,NO_2 + O$$

zerfällt. Wie aus Figur 123 ersehen werden kann, werden die entstehenden gas- und dampfförmigen Producte in ein durch eine Kältemischung gekühltes U-Rohr geleitet, aus dessen offener Spitze der Sauerstoff entweicht, während

das Stickstoffdioxyd sich darin condensirt. Endlich entsteht es auch durch Einwirkung von Sauerstoff auf Stickstofftrioxyd.

$$N_2O_3 + O = 2NO_2.$$

Wenn man daher nach der bereits früher (Seite 212) gegebenen Reactionsgleichung Arsentrioxyd auf Salpetersäure einwirken läßt, das entstehende Gemenge von Stickstofftrioxyd und Stickstoffdioxyd, welches in einer Kältemischung condensirt worden ist, mit überschüssigem Sauerstoff oxydirt, erhält man ein Product, welches nach der Reinigung vermittelst Destillation (Rectification) reines Stickstoffdioxyd darstellt.

Diese Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbe bis orangerothe Flüssigkeit, die bei 22°*) siedet und bei —9° zu farblosen Krystallen erstarrt. Nicht weit oberhalb des Schmelzpunktes ist das flüssige Stickstoffdioxyd farblos. Die Färbung tritt um so deutlicher und intensiver hervor, je höher die Temperatur steigt. Wird der Dampf der Substanz, der bei 22° rothbraun gefärbt ist, noch höher erhitzt, so färbt er sich immer dunkler, bis er bei 130—140° fast undurchsichtig schwarz geworden ist, die Folge einer Zersetzung. Der Verbindung kommt nämlich nur oberhalb 140° die Molecularformel NO_2 zu, während sie in der Nähe von 0° aus doppelt so großen Molecülen N_2O_4 besteht. Dies ergibt sich aus der Beobachtung der Dampfdichte der Substanz bei verschiedenen Temperaturen. Dieselbe wurde bei 4·2°, auf Wasserstoff bezogen, zu 37·4, bei 97·5° zu 25·75, bei 140° zu 23 gefunden. Von da ab bleibt die Dampfdichte über eine große Temperaturstrecke constant. Aus der letzten Zahl berechnet sich das Moleculargewicht 46, welches der Formel NO_2 entspricht. Die unterhalb 140 gefundenen Dampfdichten nähern sich dem doppelten Werte 46 umsomehr, je niedriger die Temperatur ist. Der Dichte 46 würde das Moleculargewicht 92 und die Molecularformel N_2O_4 entsprechen. Man muß daher annehmen, daß unterhalb 140° ein Theil der Molecüle des Körpers als N_2O_4, ein anderer Theil, und zwar ein um so größerer, je höher die Temperatur, als NO_2 existirt. Es läßt sich aus der bei jeder dieser Temperaturen gefundenen Dampfdichte berechnen, in welchem Verhältnisse die Zahl der noch nicht zerfallenen zu der der zerfallenen Molecüle steht. So sind bei 26·7° von je 100 Molecülen 80 noch als N_2O_4, 20 als NO_2 vorhanden. Je höher die Temperatur steigt, um so größer wird die Zahl der einfacheren Molecüle. Bei 100·1° beträgt sie bereits 89·23, bei 140° 100 Procent, d. h. der Zerfall ist hier ein vollständiger geworden. Kühlt man umgekehrt das erhitzte Gas allmählich ab, so verbinden sich in demselben Maße immer mehr Molecüle NO_2 paarweise zu N_2O_4.

Man nennt jene Art von Zerfall von complicirteren Molecülen in einfachere, welcher, durch Temperaturerhöhung hervorgerufen, durch Temperaturerniedrigung aber wieder rückgängig gemacht wird, indem sich die ursprünglichen complicirteren Molecüle zurückbilden, Dissociation. Andere Beispiele für diese nicht seltene Erscheinung finden

*) Es mag hier bemerkt werden, daß alle Temperaturangaben in diesem Werke, auch wenn dies nicht ausdrücklich bemerkt wird, in Celsiusgraden gegeben sind.

wir in Chlorammonium, dessen Dampf nicht Molecüle der Formel NH_4Cl, sondern NH_3 und HCl neben einander enthält, die sich bei der Abkühlung desselben wieder zu NH_4Cl vereinigen, im Phosphorpentachlorid PCl_5, welches beim Erhitzen in PCl_3 und Cl_2 zerfällt, die bei niedrigerer Temperatur wieder zur ursprünglichen Verbindung zusammentreten. Ein Volum unzersetzt gedachten Chlorammoniumdampfes zerfällt in 1 Volum Chlorwasserstoff und 1 Volum Ammoniak. Das Volum verdoppelt sich und das relative Gewicht der Volumeinheit des zersetzten Dampfes sinkt auf die Hälfte jenes Wertes herab, der für die unzersetzte Verbindung erwartet wurde. Aehnlich beim Phosphorpentachlorid. Nicht immer müssen die Dissociationsproducte, d. h. die infolge des Zerfalles auftretenden Molecüle sämmtlich gasförmig sein. So dissociirt das Calciumcarbonat bei Weißglut vollständig zu Kohlendioxyd und dem festen Calciumoxyd. Beim Erkalten vereinigen sich das Kohlendioxyd und Calciumoxyd zum ursprünglichen Carbonat. Die Dissociationsgleichung des Calciumcarbonates wird durch den Ausdruck

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

dargestellt, welchen von links nach rechts die Dissociation, von rechts nach links gelesen die Rückbildung des ursprünglichen Körpers anzeigt, was durch das Pfeilgleichheitszeichen angedeutet werden soll. Der Betrag der Dissociation ist übrigens nicht bloß von der Temperatur, sondern auch davon abhängig, wie viel von den gasförmigen Dissociationsproducten sich bereits in dem Raume, in welchem dieselbe stattfindet, vorfindet. Sie wird um so kleiner für dieselbe Temperatur, je mehr davon vorhanden ist. Während Phosphorpentachlorid unter gewöhnlichen Umständen nur unter Zerfall in Chlor und Phosphortrichlorid verdampft werden kann, wird der Zerfall hintangehalten, wenn die Verdampfung in einer Chloratmosphäre bewerkstelligt wird.

Stickstofftrioxyd N_2O_3. Neben der Darstellung dieser Verbindung aus Salpetersäure und Arsentrioxyd, welche bereits oben Erwähnung gefunden hat, die indes immer ein mit Stickstoffdioxyd verunreinigtes Product liefert, kann auch zu ihrer Gewinnung das Verhalten des Stickoxydes gegen Sauerstoff benützt werden, von welchem sich 4 Volum mit 1 Volumen Sauerstoff nach der Gleichung

$$4NO_2 + O_2 = 2N_2O_3$$

zu Stickstofftrioxyd verbinden, wenn man das Gemenge durch eine erhitzte Röhre und aus dieser durch ein mit Kochsalz-Eismischung abgekühltes Rohr leitet. Hier verdichtet sie sich zu einer schön indigoblauen Flüssigkeit, die bei -30^0 noch nicht erstarrt und bei -2^0 bereits unter Ausstoßung rothbrauner Dämpfe anfängt, sich in Stickoxyd und Stickstoffdioxyd zu zersetzen. Bei gelindem Erwärmen wird diese Zersetzung vollständig, bei starkem Erhitzen bildet sich jedoch aus Stickoxyd Stickstoffdioxyd zurück. N_2O_3 ist daher nur bei sehr niedrigen und bei sehr hohen Temperaturen beständig, während es bei allen dazwischen liegenden nach der Gleichung

$$N_2O_3 \rightleftarrows NO + NO_2$$

zerfällt. In Wasser von 0^0 löst sich die Verbindung zum großen Theile mit blauer Färbung als salpetrige Säure HNO_2 auf.

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2.$$

Die wässerige Lösung derselben erfährt jedoch schon bei gelindem Erwärmen die durch die Gleichung

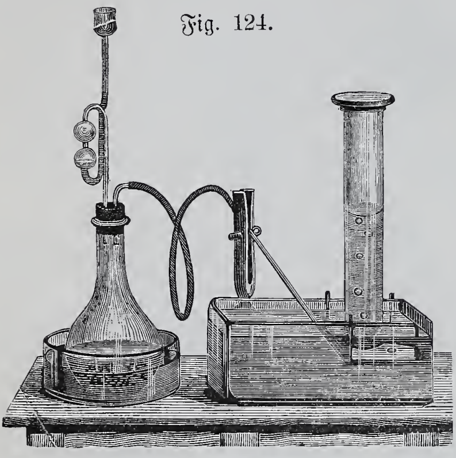
$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

veranschaulichte Veränderung, es entsteht Stickoxyd und Salpetersäure. Die salpetrige Säure ist daher in einer anderen Form, als in der ihrer eiskalten Lösung nicht bekannt. Viel beständiger sind die Salze derselben. Man kann salpetrigsaure Salze am besten darstellen, indem man den Nitraten Sauerstoff entzieht, entweder durch Erhitzen für sich allein oder noch besser bei Gegenwart von fein vertheiltem Blei oder Kupfer, die hier als sauerstoffbindende Substanzen dienen.

$$KNO_3 = KNO_2 + O.$$

Salpetrigsaure Salze oder Nitrite kommen auch in der Natur vor. So enthält die atmosphärische Luft neben Ammoniumnitrat auch Ammoniumnitrit in geringer Menge, und sollen sich Nitrite auch in vielen Pflanzen vorfinden. Selbstverständlich entstehen diese Salze auch beim Neutralisiren der eiskalten wässerigen Lösung der Säure mit Basen. So wie die salpetersauren Salze verpuffen sie, auf glühende Kohle gebracht, und zeigen in vielen Stücken auch sonst ein ähnliches Verhalten. Sie können indes von ihnen leicht unterschieden werden durch ihre Fähigkeit beim Versetzen mit einer stärkeren Säure, rothbraune Dämpfe zu entwickeln und in einer vermittelst Schwefelsäure angesäuerten Jodkaliumlösung freies Jod abzuscheiden. Es wurde schon gelegentlich der Besprechung des Wassers gesagt, daß diese im höchsten Grade empfindliche Reaction, wenn bei Gegenwart von Stärkelösung, die sich durch freies Jod intensiv blau färbt, ausgeführt, auch die kleinste Menge salpetriger Säure oder ihrer Salze zu erkennen gestattet.

Fig. 124.



Stickoxyd, NO, ist ein farbloses Gas, welches nach Cailletet bei 11° C. und 104 Atmosphären Druck tropfbar flüssig wird. Gegen Lackmus verhält es sich ganz indifferent. Es brennt nicht und unterhält das Brennen nur weniger Körper. Während erhitzte Kohle, Bor und brennender Phosphor mit Glanz zu Kohlensäure, Borsäure und Phosphorsäure verbrennen, wobei Stickstoff frei wird, erlöschen brennender Schwefel oder eine Kerze im Stickoxyd. Dieses Gas ist ferner unathembar. Mit dem Sauerstoff der Luft verbindet es sich direct und schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung rothbrauner Dämpfe von Stickstoffdioxyd. Diese rothen Dämpfe greifen die Athmungsorgane in hohem Maße an. Das Stickoxyd ist somit ein bequemes Fixationsmittel für den Luftsauerstoff und deshalb ist ihm beim Bleikammerprocesse eine so wichtige Rolle zugewiesen.

Stickoxyd wird am besten dargestellt, indem man Kupferdrehspäne in einer Gasentwicklungsflasche (Fig. 124), welche einen Kork mit Trichterrohr und Gasleitungsröhre trägt, mit verdünnter Salpetersäure übergießt und erwärmt. Es treten rothbraune Dämpfe auf, die man so lange ins Freie entweichen läßt, bis das Gas im Entwicklungsgefäße nahezu ganz licht geworden ist. Hierauf führt man die Gasentbindungsröhre in das mit etwas Kalilauge versetzte Wasser der pneumatischen Wanne und fängt das farblos gewordene Gas in einem mit Wasser gefüllten Gascylinder auf.

Die seiner Bildung und Vereinigung mit Sauerstoff entsprechenden Reactionsgleichungen wurden bereits früher mitgetheilt.

Stickoxydul N_2O ist, wie das Stickoxyd, ein farbloses Gas färbt sich jedoch im Gegensatze zu diesem bei Zutritt von Sauerstoff nicht, Es verdichtet sich bei 0° unter dem Drucke von 30 Atmosphären zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Drucke bei —87° siedet. Mit Schwefelkohlenstoff gemischt, ruft es beim Verdunsten im luftleeren Raume eine Temperaturerniedrigung bis —140° hervor. Das flüssige Stickoxydul gefriert bei —115°. So wie Sauerstoff und Stickoxyd unterhält es das Brennen vieler Körper. Ein glimmender Span entzündet sich, Holzkohle verbrennt darin sehr lebhaft, glühendes Eisen versprüht in demselben unter Funkenbildung zu Eisenoxyduloxyd. Schwach brennender Schwefel hingegen erlischt in diesem Gase, während er, stark erhitzt in dasselbe gebracht, mit schön violetter Flamme verbrennt. Die Fähigkeit des Stickoxyduls, sowie des Stickoxydes, das Brennen zu unterhalten, beruht darauf, daß in der nächsten Umgebung der brennenden Körper eine Zerlegung in Stickstoff und Sauerstoff stattfindet, aber nur dann, wenn die Temperatur local eine gewisse Höhe erreicht hat. Schwach brennender Schwefel erlischt darin, weil die durch seine Verbrennung bewirkte geringe Hitze nicht hinreicht, die Zersetzung des Stickoxydes und Stickoxyduls herbeizuführen.

Eine sehr merkwürdige Wirkung übt das Stickoxydul, eingeathmet, auf den menschlichen und thierischen Organismus aus. Es ruft Empfindungs- und Bewußtlosigkeit (Narkose) hervor. Man bedient sich desselben (jetzt meist mit Sauerstoff gemischt), um in schmerzloser Weise kurz andauernde, etwa zahnärztliche, Operationen auszuführen. Dem Stadium vollständiger Bewußtlosigkeit geht ein durch heitere Gemüthsstimmung gekennzeichneter rauschähnlicher Zustand voraus, der zur Bezeichnung des Stickoxyduls als Lust- oder Lachgas Anlaß gegeben hat.

Mit Rücksicht auf seine Verwendung in der zahnärztlichen Praxis wird das Stickoxydul fabriksmäßig erzeugt und in flüssigem Zustande in schmiedeeisernen, mit Ventil versehenen Flaschen in den Handel gebracht. Es wird durch Erhitzen von Ammoniumnitrat gewonnen.

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Daß es durch Einwirkung von Zink auf sehr verdünnte Salpetersäure entsteht, wurde bereits früher bemerkt.

Von Priestley wurde es bereits 1772 durch Reduction des Stickoxydes vermittelst feuchter Eisenfeile und anderer leicht oxydirbarer Körper gewonnen.

Von der Besprechung anderer Verbindungen des Stickstoffes, welche kein besonderes praktisches Interesse darbieten, wie des Hydrazins $N_2 H_2$, Hydroxylamins $NH_2 OH$, der im höchsten Grade explosiven Verbindungen des Stickstoffes mit den Halogenen NCl_3, NJ_3, des Chlorides der salpetrigen Säure oder Nitrosylchlorids NO Cl, des Chlorides der Salpetersäure $NO_2 Cl$ oder Nitroxylchlorid, des explosiven Stickstoffsulfides $N_2 S_2$ und der sogenannten Schwefelstickstoffsäuren muß hier abgesehen werden.

Phosphor.

Atomgewicht = 30·96, Volumgewicht des Dampfes = 61·92, Moleculargewicht = 4 × 30·96, Molecularformel = P_4, Wertigkeit = 3 u. 5, Symbol: P

Vorkommen. Phosphor wird in der Natur niemals im freien Zustande, sondern in Verbindung mit Sauerstoff und Metallen in Form der phosphorsauren Salze oder im Thier- und Pflanzenreiche noch außerdem in Form sehr complicirt zusammengesetzter organischer Verbindungen gefunden. Die Knochen der Wirbelthiere bestehen der Hauptsache nach aus Tricalciumphosphat $Ca_3 (PO_4)_2$.

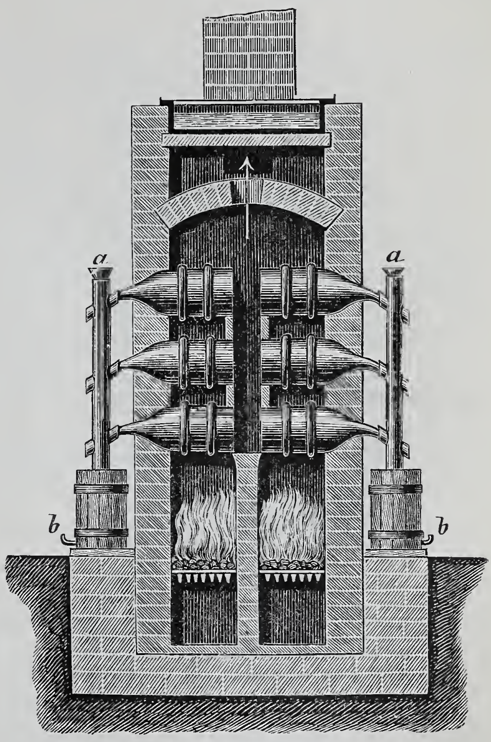
Eigenschaften. Der Phosphor ist in drei allotropen Modificationen bekannt: als gelber krystallisirter, als rother amorpher und als metallischer Phosphor.

Der krystallisirte Phosphor ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloser oder nur schwach gelb gefärbter Körper von 1·83 specifischem Gewichte. Bei 44° C. schmelzend, entzündet er sich schon bei gewöhnlicher oder wenig höherer Temperatur an der Luft und verbrennt mit hellleuchtender Flamme und dickem, weißem Rauch zu Phosphorsäure. Bei 290° C. verwandelt er sich in farblosen Dampf. Wegen seiner leichten Entzündbarkeit bewahrt man den Phosphor stets unter Wasser auf. An der Luft oxydirt er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und bildet weiße Nebel von phosphoriger Säure, die im Dunkeln leuchten und einen eigenthümlichen, knoblauchartigen Geruch besitzen. Durch langsames Erkalten des geschmolzenen Phosphors kann er nicht krystallisirt erhalten werden, wohl aber, wenn man seine Lösung in Schwefelkohlenstoff oder in Benzol in einer Atmosphäre von Kohlensäure langsam verdunsten läßt, wobei man ihn in der Form von diamantglänzenden Rhombendodekaëdern erhält. Der Phosphor hat einen widrigen Geruch und ist höchst giftig. Der amorphe Phosphor, der in Schwefelkohlenstoff und anderen Medien unlöslich und nicht giftig ist, entsteht aus dem gewöhnlichen Phosphor dadurch, daß man letzteren in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder

Wasserstoff längere Zeit auf 240° erhitzt. Hierbei erfährt der Phosphor weder eine Zunahme, noch eine Abnahme seines Gewichtes. Die Umwandlung in die rothe Modification wird auch langsam durch das Licht bewirkt. Anhaltend dem Lichte ausgesetzter Phosphor färbt sich gelb, zuletzt roth durch Bildung von rothem Phosphor.

Der Phosphor wurde 1669 zufällig von Brandt in Hamburg entdeckt, der ihn aus Urin darstellte, welcher immer Phosphate enthält; aber erst 1769 fand Gahn, daß er in den Knochen enthalten ist, und 1775 zeigte Scheele, wie man ihn daraus gewinnen kann.

Fig. 125.



Gegenwärtig wird der Phosphor fabriksmäßig aus weißgebrannten Knochen dargestellt, oder man verbindet die Fabrikation desselben mit der Gewinnung von Leim, Blutlaugensalz und Salmiak. Weißgebrannte Knochen enthalten 20—25 Procent Phosphor in Form des Tricalciumphosphates $Ca_3(PO_4)_2$. Nach dem gegenwärtig üblichen, von Nicola und Pelletier sowie von Foucroy und Vauquelin verbesserten Verfahren wird die Knochenasche mit Schwefelsäure versetzt, wobei saures Calciumphosphat neben Gyps entsteht.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 =$$
$$= 2\,CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2.$$

Das von Gyps abfiltrirte Phosphat wird, mit Kohle gemengt, vorerst abgedampft und dann durch mäßig starkes Erhitzen in Calciummetaphosphat und Wasser zerlegt.

$$Ca(H_2PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2\,H_2O.$$

Das erhaltene Gemenge von Calciummetaphosphat und Kohle gibt nun in dem in Figur 125 abgebildeten Ofen in Thonretorten, zur hellen Rothglut erhitzt, zwei Drittel seines Phosphors im freien Zustande ab, indem gleichzeitig Kohlenoxyd entweicht und Tricalciumphosphat im Rückstande bleibt.

$$3\,Ca(PO_3)_2 + 10\,C = P_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 10\,CO.$$

Kohlenoxyd und Phosphordampf werden vermittelst der Thonröhre a in die Gefäße b unter Wasser geleitet, wo sich der letztere verdichtet, während das erstere entweicht. Um alle in der Knochenasche enthaltene Phosphorsäure als Phosphor zu gewinnen, wird dem Gemenge von Calciummetaphosphat und Kohle noch feiner Sand hinzugesetzt.

Dieser besteht aus Siliciumdioxyd SiO_2, und bewirkt, daß im Destillationsrückstande nicht Calciumphosphat, sondern Calciumsilicat zurückbleibt, sämmtlicher Phosphor hingegen frei wird.

$$2\,Ca(PO_3)_2 + 2\,SiO_2 + 10\,C = 2\,CaSiO_3 + P_4 + 10\,CO.$$

Soll die Phosphorfabrikation mit der des Leimes und der des Salmiaks verbunden werden, so müssen vorerst die Knochen entfettet werden, indem man sie in verkleinertem Zustande mit Benzol, Schwefelkohlenstoff oder einem anderen leicht flüchtigen Lösungsmittel des Fettes extrahirt, welches, der Destillation unterworfen, wieder zu einer neuen Extraction verwendet werden kann, während verwertbares Fett im Destillationsrückstande bleibt. Die entfetteten Knochen werden mit Salzsäure behandelt, welche das Tricalciumphosphat als saures phosphorsaures Calcium löst, die in den Knochen enthalten gewesene »leimgebende« organische Substanz aber ungelöst läßt. Diese wird auf Leim verarbeitet. Die salzsaure Lösung läßt auf Zusatz von kohlensaurem Ammonium Tricalciumphosphat als weißen Niederschlag fallen, während Chlorammonium (Salmiak) in Lösung bleibt. Das phosphorsaure Calcium wird von der Salmiaklösung getrennt und weiterhin geradeso behandelt, wie dies vorhin für weißgebrannte Knochen angegeben wurde. Aus dem Filtrate des Calciumphosphates wird Salmiak gewonnen.

Die Einwirkung von Salzsäure auf das in den Knochen enthaltene Calciumphosphat und die Fällung durch kohlensaures Ammonium werden durch die nachfolgenden Gleichungen illustrirt.

a) $Ca_3(PO_4)_2 + 4\,HCl = Ca(H_2PO_4)_2 + 2\,CaCl_2;$

b) $Ca(H_2PO_4)_2 + 2\,CaCl_2 + 2\,(NH_4)_2CO_3 = Ca_3(PO_4)_2 + 4\,NH_4Cl +$
$+ 2\,H_2O + 2\,CO_2.$

Der Phosphor, so wie er aus den Thonretorten herausdestillirt und sich unter Wasser verdichtet, ist mit übergerissenen festen Partikelchen, meist Kohle, verunreinigt. Zur Reinigung wird er in geschmolzenem Zustande durch grob gepulverte Knochenkohle oder poröse Chamotteplatten filtrirt. Der gereinigte Phosphor wird in flüssiger Form in Glas- oder Kupferröhren aufgesaugt und nach dem Erkalten aus denselben in Form der bekannten Phosphorstangen herausgestoßen. Oder man läßt den Phosphor durch eine zur Hälfte mit Wasser gekühlte kupferne Röhre laufen, aus welcher, da fortwährend Phosphor nachfließt, eine beliebig lange Phosphorstange herausgezogen wird, die man mit einer Schere in passende Stücke schneidet.

Alle diese Operationen müssen wegen der Selbstentzündlichkeit des Phosphors an der Luft unter Wasser vorgenommen werden.

Langsam, aber sicher, wird der in der Zündhölzchenfabrikation verwendete giftige gelbe, durch den unschädlichen amorphen Phosphor, der 1845 von Schrötter in Wien entdeckt worden ist, verdrängt. Es wäre sehr zu wünschen, daß, nachdem die Fabrikation einer neuen Art von Zündhölzern, die den gelben Phosphor entbehrlich macht, sich genügend vervollkommnet hat, die Erzeugung der gelben Phosphor enthaltenden Zündpräparate aus hygienischen Gründen vollständig sistirt würde; denn die Dämpfe des gelben Phosphors zerstören, indem sie bösartige Knochenerkrankungen und andere Allgemeinleiden hervorrufen, unaufhaltsam die Gesundheit der damit hantirenden Arbeiter.

Zur Umwandlung des gelben Phosphors in den rothen muß er, wie wir bereits wissen, in geschlossenen Gefäßen auf 240—250° erhitzt werden. Man darf diese Temperatur nicht erheblich überschreiten, weil bereits bei 300° der amorphe sich wieder in den krystallisirten Phosphor zurückverwandelt. Er wird in Form rothbrauner, an den Bruchflächen fast eisenschwarzer Stücke von unvollkommenem Metallglanze, muscheligem Bruche und dem specifischen Gewichte von 2·1 in den Handel gebracht. Sein Pulver ist roth, geradeso, wie geglühtes Eisenoxyd. Er ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, unveränderlich an der Luft, geruch- und geschmacklos, und entzündet sich erst bei 240°. Reiner amorpher Phosphor wird durch Reibung nicht entflammt.

Während bis zum Jahre 1865 auch in Deutschland, Oesterreich und Italien Phosphorfabriken bestanden haben, wird jetzt der gesammte Bedarf an Phosphor nur durch zwei Fabriken gedeckt. Albright & Wilson in Oldbury bei Birmingham und Coignet & Sohn in Lyon. Jährlich werden 120.000 Kilogramm fabricirt, wozu über 13 Millionen Kilogramm Knochen verbraucht werden.

Die Reibzündhölzchen wurden zum ersten Male im Jahre 1832 fabricirt, ihre Zündmasse enthielt keinen Phosphor, sondern bestand aus 2 Theilen Schwefelantimon und 1 Theil chlorsaurem Kalium, welche vermittelst Gummi und Wasser zu einer Paste verarbeitet wurden. Die geschwefelten Enden der Hölzchen wurden in diese Masse eingetaucht und getrocknet. Behufs Entzündung mußten sie rasch durch Sandpapier hindurchgezogen werden. Die ersten Zündhölzer, die statt Schwefelantimon Phosphor enthielten, wurden von Kammerer in Ludwigsburg angefertigt und kosteten 6 Kreuzer pro 60 Stück. Diesen ersten Fabrikaten hafteten allerlei Uebelstände an. Die Köpfchen wurden leicht feucht und brannten wegen ihres Gehaltes an chlorsaurem Kalium explosionsartig ab. Die Zündmassen der jetzt hergestellten Hölzchen bestehen aus Phosphor, Salpeter, Schwefelantimon, Mennige oder Bleihyperoxyd, Magnesia, Eisenoxyd und Leim. Um ihnen die Hygroskopicität*) zu nehmen, werden sie jetzt meist mit einer dünnen Lack-

*) die Eigenschaft, Feuchtigkeit anzuziehen.

schichte überzogen. Die Anwendung von Schwefel ist allmählich durch die von Paraffin verdrängt worden. Die schwedischen Zündhölzer enthalten in ihren Köpfen gar keinen Phosphor, wohl aber ein Gemenge von amorphem Phosphor und Schwefelantimon auf der Reibfläche. Ihre Zündmasse besteht aus chlorsaurem Kalium, doppeltchromsaurem Kalium, Mennige und Schwefelantimon im Verhältnisse 8 : 3 : 8 : 6. Sie entzünden sich bekanntlich leicht nur an der zugehörigen Reibfläche, an anderen rauhen Oberflächen gar nicht, wohl aber, allerdings schwierig, wenn man mit denselben rasch über glattes Papier oder eine Glasscheibe hinfährt. Die Nothwendigkeit einer eigens präparirten Reibfläche ist der allgemeinen Anwendung derselben bis zu einem gewissen Grade hinderlich gewesen und die neueren Bestrebungen auf diesem Gebiete sind daher darauf gerichtet, Zündhölzer herzustellen, die statt des gelben amorphen Phosphor enthalten und einer besonderen Reibfläche nicht bedürfen. Schon auf der Wiener Weltausstellung 1873 waren von Hochstetter in Langen bei Darmstadt solche Zündhölzchen von untadeliger Beschaffenheit zu sehen.

Wenn Phosphor in zugeschmolzenen Röhren mit Blei durch längere Zeit auf schwache Rothglut erhitzt und das Metall nach dem Erkalten der Masse in verdünnter Salpetersäure gelöst wird, so erhält man die dritte Modification des Phosphors, den sogenannten metallischen Phosphor, in stark glänzenden, roth durchscheinenden mikroskopischen Rhomboëdern vom specifischen Gewichte 2·34.

Die Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff PH_3, flüssiger (selbstentzündlicher) Phosphorwasserstoff P_2H_4, Phosphin P_4H_2.

Wird (Fig. 126) in einem Kochkolben, welcher zu $^3/_4$ mit starker Kalilauge beschickt ist, etwas gelben Phosphors gebracht, erhitzt, bis sich an der Mündung des Kolbens Flämmchen zeigen, dann ein ein Gasentbindungsrohr tragender Stopfen aufgesetzt, so entwickelt sich ein Gas, welches, unter Wasser geleitet, Feuer fängt, sobald die Blasen desselben, an die Oberfläche der Flüssigkeit gelangend, mit Luft in Berührung kommen. Eine jede sich entzündende Gasblase hinterläßt einen weißen Rauchring, der, allmählich sich erweiternd, in die Luft emporsteigt. Er besteht aus Phosphorpentoxyd.

Dieses selbstentzündliche Gas ist ein Gemenge des zwar leicht, aber nicht freiwillig entzündlichen Phosphorwasserstoffes PH_3 und des in einer Eiskochsalzmischung verflüssigbaren Körpers P_2H_4, des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffes. Die Einwirkung von Kalilauge auf Phosphor verläuft wesentlich nach der Gleichung

$$3KOH + P_4 + 3H_2O = \underset{\text{unterphosphorigsaures Kalium}}{3KH_2PO_2} + PH_3.$$

Der flüssige Phosphorwasserstoff bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium, welches durch Erhitzen von Kalk im Phosphordampf gewonnen wird.

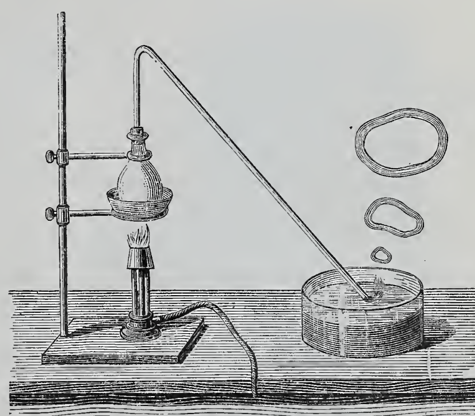
$$2\,PCa + 4\,H_2O = 2\,Ca(OH)_2 + P_2H_4.$$

Wird Phosphorcalcium statt durch Wasser durch Salzsäure zersetzt, so entsteht der feste Phosphorwasserstoff, Phosphin P_4H_2, als ein gelbes, amorphes Pulver. Derselbe Körper bildet sich übrigens auch aus dem flüssigen Phosphorwasserstoff, welcher leicht nach der Gleichung

$$5\,P_2H_4 = P_4H_2 + 6\,PH_3$$

in Phosphin und Phosphorwasserstoffgas zerfällt. Der gasförmige Phosphorwasserstoff riecht höchst unangenehm nach faulen Fischen und ist giftig.

Fig. 126.



Der gasförmige Phosphorwasserstoff verbindet sich mit Jodwasserstoffgas zu weißen, würfelförmigen Krystallen von Phosphoniumjodid PH_4J, dem Analogon des Ammoniumjodids NH_4J. Die Existenz dieser Verbindung zeigt, daß auch dem Phosphorwasserstoff, wenngleich in geringerem Maße, basische Eigenschaften zukommen, wie wir solche in ganz ausgesprochener Weise beim Ammoniak beobachtet haben.

Die **Halogenverbindungen des Phosphors.** Phosphor verbindet sich mit Chlor und Brom in zwei Verhältnissen. Es entsteht entweder Phosphortrichlorid PCl_3 oder Phosphortribromid PBr_3, wenn man diese Halogene über erhitzten amorphen Phosphor leitet, oder Phosphorpentachlorid PCl_5 und Pentabromid PBr_5, wenn man einen Ueberschuß von Chlor oder Brom auf Phosphor in der Kälte einwirken läßt. Verbindungen der letzten Art entstehen auch durch Vereinigung von Phosphortrichlorid und Phosphortribromid mit Chlor, beziehungsweise mit Brom in der Kälte. Die correspondirenden Chlor- und Bromverbindungen sind einander so ähnlich, daß das, was von dem einen gilt, auch auf das andere bezogen werden kann.

Phosphortrichlorid ist eine leichtbewegliche, bei 76° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung rasch zu phosphoriger Säure und Chlorwasserstoff umsetzt.

$$3\,HOH + PCl_3 = 3\,HCl + P(OH)_3.$$

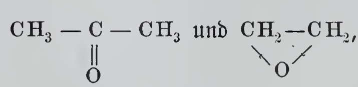
In ganz analoger Weise werden auch andere Hydroxylverbindungen als gerade Wasser durch Phosphortrichlorid verändert: an die Stelle je eines Hydroxyls kommt je ein Atom Chlor.

Phosphorpentachlorid ist, sowie die entsprechende Bromverbindung eine feste krystallinische Substanz von gelblichweißer Farbe, die beim Erhitzen in Phosphortrichlorid und freies Chlor zerfällt. Diese Zerfallsproducte vereinigen sich wieder in der Kälte zur ursprünglichen Verbindung. Phosphorpentachlorid wird von Wasser in zweierlei Weise verändert. Je nach der Menge desselben entsteht Phosphoroxychlorid $POCl_3$ oder Phosphorsäure H_3PO_4. Da Phosphoroxychlorid für sich durch Wasser in Phosphorsäure übergeführt wird, kann man sich vorstellen, daß auch bei Einwirkung einer größeren Menge von Wasser auf das Phosphorpentachlorid vorerst Oxychlorid und aus diesem Phosphorsäure gebildet wird.

$$a)\ H_2O + PCl_5 = 2\,HCl + POCl_3,$$
$$b)\ 3\,H_2O + POCl_3 = H_3PO_4 + 3\,HCl.$$

Auf sauerstoffhältige Körper im allgemeinen wirkt Phosphorpentachlorid scheinbar in verschiedener Weise ein, je nachdem der Sauerstoff vermittelst seiner beiden Valenzen entweder an ein Elementaratom oder an deren zwei gebunden ist, die aber unter sich direct oder indirect zusammenhängen, oder je nachdem der Sauerstoff selbst vermittelst seiner zwei Valenzen die indirecte Verbindung zwischen zwei Elementaratomen herstellt. Im ersten Falle enthält das entstehende Product an Stelle des Sauerstoffatoms der ursprünglichen Verbindung zwei Chloratome, im zweiten Falle zerfällt das Molecül der Sauerstoffverbindung in zwei chlorhältige Molecüle, von denen jedes 1 Atom Chlor gewissermaßen an der Stelle eines halben Atoms Sauerstoff enthält. In diese letzte Kategorie von Verbindungen gehört auch das Wasser. Nach der vorhin gegebenen Gleichung a wird $H—O—H$ in $H—Cl + Cl—H$ umgewandelt, indem zwar der Sauerstoff durch 2 Atome Chlor ersetzt wird, die aber unter einander nicht mehr zusammenhängen können, weil jedes von ihnen vermittelst seiner einzigen verfügbaren Valenz an Wasserstoff gebunden ist. Das Molecül Wasser zerfällt daher in zwei Molecüle Wasserstoffmonochlorid, Chlorwasserstoff.

In ähnlicher Weise müßte Alkohol $C_2H_5—O—H$ in $C_2H_5Cl + ClH$ zerfallen, was auch wirklich geschieht, wenn man diesen Körper mit Phosphorpentachlorid zusammenbringt. Dasselbe muß endlich von allen Hydroxylverbindungen gelten, da ja in ihnen Wasserstoff und irgend ein Radical durch Sauerstoff zusammengehalten werden. In den Verbindungen



Aceton- und Aethylenoxyd, hingegen werden die beiden Chloratome, welche für das Sauerstoffatom eingetreten sind, da sie in der ersten der beiden Verbindungen an ein Kohlenstoffatom, in der zweiten an zwei mit einander direct verbundene Atome Kohlenstoff gebunden erscheinen, in einem Molecüle verbleiben: es werden Dichloride

$$CH_3—CCl_2—CH_3 \text{ und } CH_2Cl—CH_2Cl$$

entstehen.

Phosphoroxychlorid ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Siedepunkte 110° C. Sie kann, wie aus der Nebeneinanderstellung der

Formeln der beiden Verbindungen ersehen wird, als Chlorid der Phosphorsäure betrachtet werden.

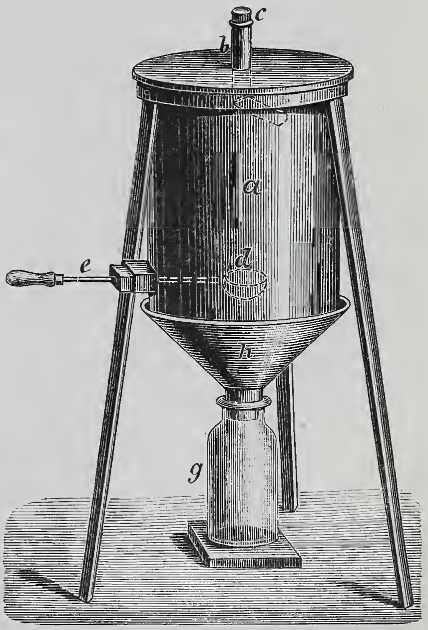
$$O = P \begin{matrix} \diagup OH \\ -OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \qquad\qquad O = P \begin{matrix} \diagup Cl \\ -Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$$

Phosphorsäure. Phosphoroxychlorid.

Fig. 127.



Fig. 128.



Von den zwei bekannten Verbindungen des Phosphors mit Jod entspricht bloß die eine, Phosphortrijodid PJ_3, dem halogenärmeren Phosphorchlorid und Bromid, und weiterhin dem Phosphorwasserstoff PH_3 in ihrer Zusammensetzung. Die zweite P_2J_4, Phosphordijodid, ist dem flüssigen Phosphorwasserstoff analog zusammengesetzt. Beide entstehen in der Form rother, beziehungsweise gelber Krystalle beim Zusammenbringen von Phosphor und Jod in Schwefelkohlenstofflösung.

Die Oxyde des Phosphors.

P_2O_3 Phosphortrioxyd,
P_2O_5 Phosphorpentoxyd.

Phosphortrioxyd P_2O_3 entsteht, wenn man in eine Glasröhre, welche die in Figur 127 ersichtliche Form hat, ein Stückchen trockenen Phosphors bringt und durch dieselbe einen langsamen Strom trockener Luft hindurchstreichen läßt, während man den Phosphor gelinde erhitzt. Er verbrennt unter diesen Umständen mit schwach leuchtender, grünlicher Flamme, und im vorderen Theile der Röhre setzt sich Phosphortrioxyd in Form eines weißen, sehr voluminösen Pulvers ab. Da es verhältnißmäßig leicht flüchtig ist, läßt es sich durch Erhitzen von einer Stelle der Röhre zur anderen treiben. Es besitzt einen knoblauchartigen Geruch; an der Luft erhitzt, verbrennt es zu Phosphorpentoxyd. Mit Wasser vereinigt es sich unter Erwärmung zu phosphoriger Säure H_3PO_3.

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3.$$

Das Phosphortrioxyd muß daher als Anhydrid der phosphorigen Säure angesehen werden.

Phosphorpentoxyd wird beim Verbrennen von trockenem Phosphor unter reichlichem Luftzutritte gebildet. Zur Darstellung größerer Mengen bedient man sich des in Figur 128 dargestellten Apparates. Der Phosphor wird in dem gestielten Kupferschälchen d, das man zuvor etwas erwärmt hat, innerhalb eines Cylinders aus Eisenblech a verbrannt, in dessen Deckel ein kleiner gebogener Kamin b eingesetzt ist. Dieser Cylinder, in einem Dreifuß aufgehängt, steht in einem weithalsigen Blechtrichter h, dessen untere Mündung in eine Flasche g eingepaßt ist. Ist der Phosphor verbrannt, so wird der Löffel bis nahe an die seitliche Oeffnung herausgezogen, vermittelst einer Zange rasch ein neues Stück Phosphor eingelegt und an seinen alten Platz zurückgebracht. Das Phosphorpentoxyd fällt, sowie es gebildet ist, in die zu seiner Aufbewahrung bestimmte Flasche. Den Zutritt sauerstoffhältiger Luft regulirt man durch Wegnahme des Brettchens i, auf welchem die Flasche steht, und Senken der letzteren.

Phosphorpentoxyd bildet ein lockeres weißer Pulver, und besitzt von allen Substanzen, die wir kennen, das größte Verbindungsbestreben mit Wasser, mit dem es sich nach der Gleichung

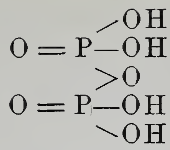
$$P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3$$

zu Metaphosphorsäure vereinigt. Da diese unter weiterer Aufnahme von Wasser in die Säure H_3PO_4, Orthophosphorsäure, übergeht, ist das Phosphorpentoxyd als Anhydrid der Meta- oder auch Orthophosphorsäure anzusehen. Daß man sich dieser Verbindungen bedienen kann, um anderen sauerstoff- und wasserstoffhältigen Substanzen die Elemente des Wassers zu entziehen, haben wir bereits gelegentlich der Darstellung der Anhydride der Schwefelsäure und Salpetersäure gesehen.

Die Säuren des Phosphors.

Nach steigendem Sauerstoffgehalte geordnet, kennen wir folgende Phosphorverbindungen sauren Charakters: Die unterphosphorige Säure H_3PO_2, die phosphorige Säure H_3PO_3, die Orthophosphorsäure H_3PO_4 und die von der letzteren sich ableitenden Anhydrosäuren: Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$ und Metaphosphorsäure HPO_3. Nach den Structurformeln, die man gewöhnlich aufstellt, betrachtet man die unterphosphorige und phosphorige Säure als Abkömmlinge des Phosphorwasserstoffes PH_3, während die Orthophosphorsäure von einer hypothetischen Substanz $H_3 \equiv P = O$ abgeleitet erscheint.

Unterphosphorige Säure.	Phosphorige Säure.	Orthophosphorsäure.
$P{<}^{OH}_{H}{-}OH$	$P{<}^{OH}_{OH}{-}OH$	$O = P{<}^{OH}_{OH}{-}OH$



Pyrophosphorsäure.



Metaphosphorsäure.

Die Pyrophosphorsäure entsteht, indem aus 2 Molecülen Orthophosphorsäure 1 Molecül Wasser abgespalten wird. Durch Abspaltung von Wasser aus 3, 4 oder 6 Molecülen Phosphorsäure entstehen die Polyphosphorsäuren, die allerdings nur in Form ihrer Salze bekannt sind. Bezüglich der unterphosphorigen und phosphorigen Säure, die für uns von untergeordneter Wichtigkeit sind, mag auf ihre bereits erwähnten Bildungsweisen (S. 225 u. 227) hingewiesen und bloß noch ergänzend bemerkt sein, daß sie beide durch Aufnahme von Sauerstoff leicht in Orthophosphorsäure übergehen. Diese hingegen und einige ihrer Salze erfordern wegen ihrer allgemeinen Verbreitung im Thier- und Pflanzenreich und ihrer großen Wichtigkeit — namentlich in der Landwirtschaft — eine eingehende Besprechung.

Orthophosphorsäure. Vorkommen. Diese Säure, eine der stärksten, die wir kennen, kommt in der Natur in freiem Zustande nicht, um so häufiger jedoch in Form ihrer Salze, besonders ihres Calciumsalzes vor. Phosphorit ist Tricalciumphosphat, die verschiedenen Varietäten des Apatits, Verbindungen des Tricalciumphosphates mit Calciumchlorid oder -Fluorid, Wavellit Aluminiumchlorid, Wivianit Eisenphosphat. Calciumphosphat und andere phosphorsaure Salze sind in jedem Boden vorhanden, auf welchem Pflanzen gedeihen. Diesen kommt das Vermögen zu, die Verbindungen der Phosphorsäure in sich aufzunehmen, ihr Fortkommen ist geradezu an die Gegenwart (wie auch vieler anderer Mineralsalze) der Phosphate gebunden. Namentlich scheint eine Production von Samen ohne phosphorsaure Salze für die Pflanze nicht möglich zu sein. Wenigstens ist die Asche der Früchte immer phosphorsäurereicher, als die anderer Pflanzenbestandtheile, und ganz besonders gilt dies von den Körnerfrüchten.

Indem die Pflanzen den Thieren zur Nahrung dienen, die in ihnen enthaltenen Salze, also auch die Phosphate, sich in den animalischen Auswurfstoffen wiederfinden, dieser aber mit oder ohne Absicht als Dünger verwendet werden, werden diese sogenannten »Nährsalze« dem Boden wiedergegeben, indes nur zum Theile so, daß sie der Cultur der Nutzpflanzen zugute kommen. Der rationelle Landwirt sucht die dem Boden entzogenen Nährsalze wieder in Form von Kunstdünger zu ersetzen. Die Zusammensetzung desselben wird je nach der Art der Nutzpflanzen, die man zu bauen beabsichtigt, eine verschiedene sein. Hauptsächlich aber sucht man dem Boden in dieser Form stickstoffhältige Verbindungen, Kaliumsalze und saures Calciumphosphat, zuzuführen. Jene Art von Kunstdünger, dessen Hauptbestandtheil saures phosphorsaures Calcium ist, bildet als »Superphosphat« einen

wichtigen Handelsartikel und seine Fabrikation einen bedeutenden Industriezweig. Das Material dazu liefern die Knochen, deren Tricalciumphosphat durch Einwirkung der entsprechenden Menge Schwefelsäure in Gyps und saures Phosphat umgewandelt (oder, wie der technische Ausdruck lautet, »aufgeschlossen«) wird.

In neuerer Zeit wird auch zu diesem Zwecke jenes basische Calciumphosphat verwendet, welches als sogenannte Thomasschlacke abfällt, wenn man ein durch aus den Erzen stammenden Phosphorgehalt minderwertiges Eisen bei Gegenwart von Kalk in geschmolzenem Zustande der oxydirenden Wirkung gepreßter heißer Luft aussetzt. Unter diesen Umständen verbrennt der Phosphor zu Phosphorpentoxyd, welches vom Kalk sofort zu Calciumphosphat gebunden wird. Dieses Verfahren, nach den Erfindern als das Thomas-Gilchrist'sche bekannt, ist eine der wichtigsten Entdeckungen, die auf dem Gebiete der Eisenindustrie in neuerer Zeit gemacht wurde. Der Wert der Thomasschlacke als Düngemittel ist indes nicht ganz unbestritten, da man in den betreffenden Fachkreisen noch immer an der Meinung festhält, daß nur jener Theil des Calciumphosphats, welcher in löslicher Form vorhanden ist, also bloß saures Calciumphosphat und nicht neutrales oder basisches, von der Pflanze ausgenützt wird. Thatsächlich wird der Handelswert von Superphosphat nur durch die Menge von in löslicher Form vorhandenen phosphorsauren Salzen bestimmt.

Darstellung. Reine Phosphorsäure läßt sich aus dem uns von der Natur so reichlich dargebotenen Calciumphosphat nicht gewinnen. Denn wenn man auch die zur vollständigen Umwandlung von Tricalciumphosphat und Phosphorsäure nach der Gleichung

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 = 3\,CaSO_4 + 2\,H_3PO_4$$

nöthige Menge Schwefelsäure darauf einwirken läßt und vom ausgeschiedenen Gyps trennt, so enthält die so erhaltene wässerige Phosphorsäure noch immer beträchtliche Mengen von Gyps, welcher schon, im reinen Wasser nicht ganz unlöslich, bei Gegenwart von freier Phosphorsäure sich in nicht unbedeutender Menge löst. Ueberdies häufen sich die in den Knochen enthaltenen Magnesiumverbindungen in dieser Phosphorsäure an. Man gewinnt sie daher durch Erhitzen von amorphem Phosphor mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure. Früher wurde zu diesem Zwecke der gelbe Phosphor benützt; die Oxydation desselben verläuft indes viel langsamer, weil er schmilzt und so der Salpetersäure eine relativ kleine Fläche zum Angriff darbietet, dann weil man verdünntere Säure darauf einwirken lassen muß, da die concentrirte ihn infolge der Heftigkeit der Reaction zur Entzündung bringen würde. Hat sich der amorphe Phosphor in der Salpetersäure gelöst, so wird abgedampft, und der Rückstand, der noch kleine Mengen phosphoriger Säure enthalten kann, wiederholt mit concentrirter Salpetersäure erhitzt und durch Abdampfen wieder davon befreit, so lange, bis die Salpetersäure beim Erhitzen mit dieser Phosphorsäure keine rothen Dämpfe mehr entwickelt.

Eigenschaften. Die so dargestellte Phosphorsäure bildet nach dem Abdampfen einen dicken Syrup, welcher allmählich oder, falls man eine Spur bereits krystallisirter Säure hineinbringt, sofort krystallinisch erstarrt. Die krystallisirte Phosphorsäure geht beim Erhitzen auf 213° vollständig in Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$ über, welche beim Glühen unter weiterem Verlust an Wasser sich in Metaphosphorsäure HPO_3 umwandelt, dieselbe Substanz, die auch aus der Verbindung von Phosphorpentoxyd mit Wasser hervorgebt.

$$2\,H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O,$$
$$H_4P_2O_7 = 2\,HPO_3 + H_2O.$$

Phosphorsäure ist drei-, die Pyrophosphorsäure vier-, die Metaphosphorsäure einbasisch.

Die neutralen Phosphate der Alkalimetalle (Kalium, Natrium) sind im Wasser löslich und zeigen eine stark alkalische Reaction. Die neutralen phosphorsauren Salze aller anderen Matalle lösen sich im Wasser nicht, wohl aber in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure, indem hierbei neben den Metallchloriden oder Nitraten die entsprechenden sauren phosphorsauren Salze gebildet werden.

Werden die Hydrophosphate, etwa Na_2HPO_4, geglüht, so gehen sie unter Wasserverlust in Salze der Pyrophosphorsäure über.

$$2\,Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

Durch Glühen von Dihydrophosphaten entstehen Metaphosphate

$$NaH_2PO_4 = NaPO_3 + H_2O.$$

Nachweis. Zur Erkennung der Orthophosphorsäure dient die Bildung von phosphormolybdänsaurem Ammonium, welches als schweres, citronengelbes Krystallpulver entsteht, wenn man eine phosphorsäure- oder phosphathältige Lösung reichlich mit Salpetersäure und molybdänsaurem Ammonium versetzt. An Alkali gebundene Orthophosphorsäure liefert bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak und Chlorammonium mit Ammoniummagnesiumchlorid einen weißen krystallinischen Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat $Mg(NH_4)PO_4 + 7H_2O$, welches beim Glühen in Magnesiumpyrophosphat $Mg_2P_2O_7$, Ammoniak und Wasser zerfällt. Da je 222 Theile des pyrophosphorsauren Magnesiums zu ihrer Bildung 196 Theile Orthophosphorsäure H_3PO_4 oder 142 Theile ihres Anhydrides P_2O_5 voraussetzen, läßt sich aus der Menge von Magnesiumpyrophosphat immer ein Schluß auf die Menge der Phosphorsäure in jener Substanz ziehen, deren Phosphorsäuregehalt quantitativ zu bestimmen war.

Zu technischen Phosphorsäurebestimmungen wird wegen der rascheren Ausführbarkeit ein maßanalytisches Verfahren benützt, welches auf der Unlöslichkeit des Uranphosphates in verdünnter Essigsäure beruht. Man bedient sich hierzu einer Lösung von essigsaurem Uran, von welcher bekannt ist, wie viel Phosphorsäure sie eben zur vollständigen Ausfällung des Urans als Uranphosphat benöthigt. Mit dieser Lösung wird die Flüssigkeit, die eine

gewogene Menge des zu untersuchenden Phosphates in Lösung und keine andere freie Säure als Essigsäure enthält, in kochendem Zustande so lange versetzt, bis sich in der Flüssigkeit eben ein kleiner Ueberschuß von Uran nachweisen läßt. So lange dies nicht der Fall ist, würde ein Tropfen derselben, auf einer Porzellanplatte mit einem Tropfen einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz versetzt, keine Veränderung zeigen. Sowie aber sämmtliche Phosphorsäure als Uranphosphat herausgefallen und darüber hinaus eine minimale Menge Uranlösung zugesetzt worden ist, würde sich dies durch Eintritt einer rothbraunen Färbung bei dieser »Tüpfelprobe« mit Blutlaugensalz zu erkennen geben. Diese rothbraune Färbung rührt von dem so gefärbten Ferrocyanuran her. Durch Multiplication der verbrauchten Zahl Kubikcentimeter Uranlösung mit dem Wirkungswerte eines Kubikcentimeters, ausgedrückt in Grammen Phosphorsäure, erfährt man die in der abgewogenen Menge der Probe enthaltene Quantität H_3PO_4 oder P_2O_5.

Die Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel.

P_2S_3 Phosphortrisulfid, P_2S_5 Phosphorpentsulfid, welche den Oxyden des Phosphors analog zusammengesetzt sind, werden durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Phosphor in dem entsprechenden Mengenverhältnisse dargestellt. Sie sind gelbe, krystallinische Substanzen, welche mit Wasser, Schwefelwasserstoff und phosphorige Säure, beziehungsweise Phosphorsäure liefern. In Wechselwirkung mit sauerstoffhältigen Körpern im allgemeinen tauschen sie ihren Schwefel gegen Sauerstoff um, so daß aus den mit den Phosphorsulfiden zusammengebrachten Sauerstoffverbindungen analog zusammengesetzte Schwefelverbindungen entstehen.

Arsen. As.

Atomgewicht = 74·9, Volumgewicht des Dampfes = 149·8, Moleculargewicht = 4 × 74·9.

Symbol: As. Molecularformel: As_4, Wertigkeit = 3, 5.

Vorkommen. Dieses Element findet sich in freiem Zustande als Scherbenkobalt, in Form seiner Schwefelverbindungen als Auripigment, Operment, Rauschgelb As_2S_3, als Realgar oder Sandarak As_2S_2, ferner in Verbindung mit einer großen Zahl von Metallen, so als Kupfernickel Ni As, Arsenantimon oder Alemontit Sb As. Arseneisen $FeAs_2$, Speiskobalt $CoNiFeAs_2$, gleichzeitig mit Metallen und Schwefel verbunden als Glanzkobalt $CoFeS_2As_2$, als Arsenkies oder Mispickel Fe_2S_2As, als Arsentrioxyd oder Arsenblüte As_2O_3, und in Form von arsensauren Salzen: Pharmakolith oder arsensaures Calcium, Kobaltblüte oder arsensaures Kobalt, Strahlerz oder basisch arsensaures Kupfer u. s. w.

Kleinere Mengen von Arsen sind fast in allen Schwefelkiesen enthalten, und gelangen aus diesen in die daraus dargestellte Schwefelsäure. Minimale Mengen desselben wurden fast in allen Heilquellen vorgefunden. Merklichere Mengen namentlich im Wasser von Levico, Roncegno und Ripoldsau.

Eigenschaften. Arsen ist ein fester, sehr spröder, auf frischem Bruche eisengrau glänzender Körper vom specifischen Gewichte 5·72, nur unter erhöhtem Drucke schmelzbar, bei Ausschluß der Luft unverändert in Form eines citronengelben Dampfes vergasbar. Der Dampf condensirt sich an den kälteren Stellen des Apparates theils zu amorphem, theils zu krystallinischem Arsen; letzteres krystallisirt in Rhomboëdern. An der Luft oxydirt es sich allmählich, indem es seinen Glanz verliert, zu Arsentrioxyd. Rascher erfolgt diese Oxydation bei Gegenwart von Wasser, wobei sich, seiner geringen Löslichkeit entsprechend, eine geringe Menge des gebildeten Trioxydes löst. Diese genügt indes, um Fliegen, die daran saugen, zu tödten. Man verwendet daher grobgepulvertes Arsen in der bekannten Weise als Fliegenstein. An der Luft erhitzt, verbrennt Arsen zu Arsentrioxyd unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches. Mit Chlor verbindet es sich unter Feuererscheinung zu Arsentrichlorid. Von Salpetersäure wird es beim Kochen zu Arsensäure H_3AsO_4 oxydirt.

Darstellung. Zur Gewinnung von reinem Arsen wird entweder Scherbenkobalt in irdenen Retorten sublimirt oder Arsenkies erhitzt, wobei Schwefeleisen zurückbleibt, das Arsen sich als schwarze Kruste an den kälteren Stellen der Retorten ansetzt. Oft wird es auch durch Erhitzen des Arsentrioxydes vermittelst Kohle dargestellt.

$$2\,As_2O_3 + 6\,C = As_4 + 6\,CO.$$

Das Arsentrioxyd wird als »Hüttenrauch« bei der Verarbeitung arsenhältiger Kobalt-, Nickel-, Silber- und Zinnerze als Nebenproduct gewonnen, indem diese bei Luftzutritt erhitzt und die entweichenden Dämpfe zur Verdichtung des gebildeten Arsentrioxydes durch Canäle und Kammern geleitet werden.

Anwendungen des freien Arsens. Ein Zusatz von Arsen macht das Blei härter, und wird daher bei der Fabrikation von Bleischrot verwendet. Das intensive weiße Licht, welches beim Verbrennen von Arsen in Sauerstoff, oder auch eines Gemisches von Arsen und chlorsaurem Kalium entsteht, wird als indisches Feuer als Signal bei der Vermessung und der Kriegstelegraphie verwendet. Als »Fliegenstein« dient er als Mittel gegen die Fliegen.

Arsenwasserstoff AsH_3.

Darstellung. Diese dem Ammoniak analoge Verbindung, die bereits seit 1775 durch Scheele bekannt ist, kann nicht direct aus den Elementen gewonnen werden. Man stellt sie gewöhnlich aus Arsenzink As_2Zn_3 dar,

welches beim Zusammenschmelzen von Arsen und Zink im richtigen Mengenverhältnisse gewonnen wird, indem man dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt.

$$As_2 Zn_3 + 3 H_2 SO_4 = 3 Zn SO_4 + 2 As H_3.$$

Es entsteht jedesmal, wenn Wasserstoff in einer Flüssigkeit sich entwickelt, welche Arsentrioxyd oder Arsensäure gelöst enthält, und gibt infolge seiner charakteristischen Eigenschaften ein Mittel ab, selbst minimale Mengen Arsen, wie dies in der gerichtlich-chemischen Analyse oft nöthig ist, scharf nachzuweisen.

Eigenschaften. Arsenwasserstoff ist ein bei -40^0 zu einer farblosen Flüssigkeit condensirbares Gas, welches mit bläulich weißer Flamme unter Ausstoßung weißer Wolken von Arsentrioxyd brennt.

$$2 As H_3 + 3 O_2 = As_2 O_3 + 3 H_2 O.$$

Diese Verbrennung erfolgt in zwei Phasen. Vorerst wird in jenem Theile der Flamme, wo der Luftsauerstoff nur beschränkten Zutritt hat, der Arsenwasserstoff zu freiem Arsen und zu Wasser verbrannt, und erst im äußeren Saume der Flamme, in Berührung mit überschüssiger Luft, verbrennt das Arsen zu seinem Trioxyde. Hält man daher einen kalten glasirten Porzellanscherben in die Flamme, so beschlägt er sich mit einem dunklen, metallisch glänzenden Flecke von freiem Arsen, während dunkles Porzellan, über die Flamme gehalten, einen Anflug von weißem Arsentrioxyd zeigt. Arsenwasserstoff wird durch höhere Temperatur in seine Elemente zerlegt. Wird eine Glasröhre, durch welche diese Verbindung oder ein Gemenge derselben mit Wasserstoff streicht, an einer Stelle erhitzt, so legt sich das durch die Zersetzung des Arsenwasserstoffes gebildete Arsen, als spiegelnder Ueberzug (Arsenspiegel) an das Glas an, und zwar in der Richtung des Gasstromes hinter der Flamme. Indem man den Arsenspiegel erhitzt, kann man ihn, wegen der Flüchtigkeit des Elementes, in der Richtung des Gasstromes von einer Stelle zur andern sublimiren.

Der Arsenwasserstoff ist eines der furchtbarsten Gifte und setzt bei allen Versuchen, bei welchen seine Bildung erfolgt, die peinlichste Vorsicht voraus, wenn Unglücksfälle verhütet werden sollen. Ganz kleine Mengen des Gases eingeathmet, wirken tödtlich. Außer dem Münchener Chemiker Gehlen haben noch einige andere Forscher den Tod durch dieses Gas gefunden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die bekannte schädliche Wirkung von Tapeten, welche mit arsenhältigen Farbstoffen bedruckt sind, nicht so sehr durch Verstäuben der ja durch Leim genügend fixirten Farben, sondern durch Arsenwasserstoff bedingt ist, zu dessen Bildung Gelegenheit gegeben ist, wenn in dem Kleister, vermittelst welchem die Tapeten befestigt sind, wasserstoffentwickelnde Pilzarten vegetiren.

Außer dem gasförmigen Arsenwasserstoff soll noch ein fester Arsenwasserstoff $As_2 H_2$ existiren, welcher durch Zersetzung von Arsennatrium

mittelst Wasser entsteht. Er bildet eine braune, sammtartige Masse, ist indes nur ungenügend studirt.

Arsentrichlorid $As\,Cl_3$

ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 132° C. unzersetzt siedet, und wird durch Einwirkung von Chlor auf Arsen oder durch Erhitzen von Arsentrioxyd mit Kochsalz und Schwefelsäure gewonnen. Hierbei wirkt die aus dem Kochsalze entwickelte Salzsäure auf das Arsentrioxyd, indem Arsentrichlorid und Wasser entsteht.

$$As_2\,O_3 + 6\,H\,Cl \rightleftarrows 2\,As\,Cl_3 + 3\,H_2\,O.$$

Mit viel Wasser setzt es sich wieder zu Arsentrioxyd und Salzsäure um, was in obiger Gleichung durch das Pfeilgleichheitszeichen angedeutet ist.

Bei gerichtlichen chemischen Analysen kann das Arsen erst dann nachgewiesen werden, wenn die organischen Substanzen, etwa Speisereste, Organbestandtheile u. dgl., entweder möglichst zerstört oder von den etwa vorhandenen Arsenverbindungen möglichst getrennt sind. Die Flüchtigkeit des Chlorarsens bietet zu dieser Trennung ein bequemes Mittel. Das Untersuchungsobject wird mit concentrirter Salzsäure, gewöhnlich bei Gegenwart einer größeren Menge von Eisenchlorür, aus einer Retorte der Destillation unterworfen und das Destillat in reinem Wasser aufgefangen. Alles vorhandene Arsen geht als Trichlorid über und wird dann im Destillate vermittelst Methoden, die wir noch kennen lernen werden, nachgewiesen.

Die Verbindungen des Arsens mit Brom und Jod sind dem Trichlorid analog zusammengesetzt und werden durch Einwirkung der Halogenen auf Arsen, bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel, gewonnen. Die eine dieser Verbindungen ist ein farbloser, die andere ein rother krystallinischer Körper.

Arsentrioxyd (weißer Arsenik, Hüttenrauch).

Volumgewicht des Dampfes = 197·7, Moleculargewicht = 395·4, entsprechend der Molecularformel $As_4\,O_6$.*)

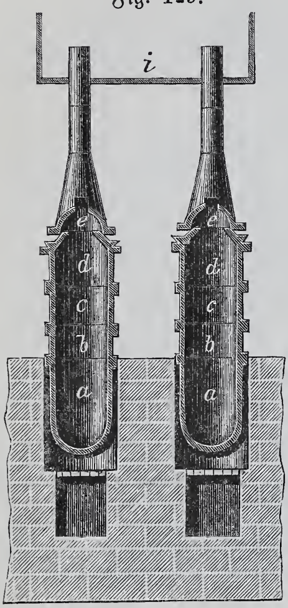
Dieses Oxyd kommt, wie bereits erwähnt, als Arsenblüte in der Natur vor und wird im großen Maßstabe gewonnen, indem man arsenhältige Erze in Flammenöfen röstet und die entweichenden Dämpfe von Arsentrioxyd in Kammern und langen Canälen verdichtet. Dort setzt es sich als grauer Staub ab und wird durch nochmaliges Sublimiren gereinigt.

In Schlesien geschieht das Erhitzen des Arsenkieses in eisernen Kesseln a (Fig. 129), auf welche man eiserne Ringe b, c, d, und auf diese eine Haube e

*) Die Bezeichnung Arsentrioxyd stützt sich auf die empirische Formel $As_2\,O_3$.

stellt, welche vermittelst der Röhren mit der Kammer i in Verbindung steht. Hinter dieser befinden sich noch einige andere Kammern. Die Hitze muß dabei so gesteigert werden, daß das im Raume sich ansammelnde Arsentrioxyd erweicht, und nach dem Erkalten das Aussehen von Glas (Arsenglas) besitzt. In diesem amorphen Zustande besitzt das Arsentrioxyd muscheligen Bruch und Glasglanz, wird aber, indem es theilweise in krystallinische Form übergeht, nach einiger Zeit weiß und porzellanartig und nimmt Wachsglanz an. Die Sublimationskessel müssen aus möglichst kohlenstoffarmem Eisen gefertigt sein, weil sonst durch die Kohle ein Theil des Arsentrioxydes zu Arsen reducirt wird, welches das Arsenglas dunkel färbt und außerdem infolge der Bildung von leicht schmelzbarem Arseneisen zur Durchlöcherung der Kessel führt. Das Arsenglas besitzt das specifische Gewicht 3·738 und schmilzt, ehe es sich verflüchtigt, bei etwa 200°. Das Arsentrioxyd tritt außer in dieser amorphen noch in zwei krystallinischen Formen auf, in rhombischen Prismen und in regulären Octaëdern. Man erhält alle drei Formen nebeneinander, wenn man Arsenik in eine aufrechtstehende, unten zugeschmolzene Glasröhre bringt, die zur Hälfte in Sand eintauchend, auf 400° C. erhitzt wird.

Fig. 129.



Nach dem Erkalten enthält der untere Theil der Röhre amorphes, der mittlere rhombisch, der obere Theil regulär krystallisirtes Arsentrioxyd.

In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, etwas leichter in heißem, aus dem es sich beim Erkalten in Octaëdern ausscheidet. Löst man amorphen Arsenik in heißer Salzsäure, welche größere Mengen davon aufnimmt, und läßt erkalten, so scheidet es sich in großen regulären Krystallen aus. Im Dunklen sieht man, daß diese Krystallisation von einer starken Lichtentwicklung begleitet ist. Diese ist offenbar durch den Uebergang aus der amorphen in die krystallinische Substanz bedingt, denn sie bleibt aus, wenn man bereits krystallisirtes Arsentrioxyd aus heißer Salzsäure umkrystallisirt.

Sowie dem Phosphortrioxyd $P_2 O_3$ die phosphorige Säure $H_3 PO_3$ entspricht, so sollte man die Existenz einer Säure $H_3 As O_3$ erwarten, der arsenigen Säure, welche durch Vereinigung von Wasser und Arsentrioxyd entstehen sollte. Indes ist eine solche Verbindung bis jetzt noch nicht bekannt geworden, wohl aber eine große Zahl von Salzen derselben, die als Arsenite bezeichnet werden.

Das Arsentrioxyd ist, wie alle Arsenverbindungen, eine sehr giftige Substanz. Da es wegen seiner vielfachen gewerblichen Verwendung verhält-

nißmäßig leicht zugänglich ist, hat es schon oft absichtlich oder unabsichtlich zu Vergiftungen geführt. Das beste Gegenmittel ist das frisch gefällte Eisenhydroxyd, welches als Antidotum Arsenici in den Apotheken vorräthig gehalten werden muß. Es wird dargestellt, indem man Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$ in Lösung mit Magnesia MgO zusammenbringt, wobei eine Umsetzung zu Magnesiumsulfat und Eisenhydroxyd stattfindet. Das Mittel wirkt nur dann, wenn es kurze Zeit, nachdem das Arsentrioxyd in den Magen gelangt ist, angewendet wird. Seine Wirkung beruht auf Bildung von unlöslichem arsenigsauren Eisen.

Der Arsenik wird in den Gewerben vielfach angewendet. In Form des Arsenglycerins, d. i. einer Auflösung von Arsentrioxyd in Glycerin, als Mordant in der Kattundruckerei, zur Reinigung des Krystallglases während des Schmelzens, als fäulnißwidriges Mittel zum Ausstopfen von Thierbälgen, in Form der Salzsäurelösung zum Graubeizen von Messing, endlich zur Herstellung von Schweinfurthergrün, dessen Hauptbestandtheil arsenigsaures Kupfer ist.

Arsenpentoxyd As_2O_5

kann durch directe Verbindung von Arsen und Sauerstoff nicht, wohl aber aus der Arsensäure H_3AsO_4 als weißes Pulver gewonnen werden, wenn man diese auf dunkle Rothglut erhitzt.

$$2\,H_3AsO_4 = As_2O_5 + 3\,H_2O.$$

Bei stärkerem Erhitzen zerfällt es in Arsentrioxyd und Sauerstoff. Es verbindet sich mit Wasser zu

$$\text{Arsensäure } H_3AsO_4 = \begin{matrix} HO \searrow \\ HO - As = O, \\ HO \nearrow \end{matrix}$$

welche im Großen jedoch durch Oxydation von Arsentrioxyd vermittelst Salpetersäure gewonnen wird. Gewöhnlich wird das Verhältniß von 4 Theilen Arsentrioxyd und 3 Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·35 eingehalten.

In vortheilhafter Weise kann die Oxydation auch durch Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem Arsentrioxyd suspendirt ist, bewerkstelligt werden.

$$As_4O_6 + 10\,H_2O + 4\,Cl_2 = 4\,H_3AsO_4 + 8\,HCl.$$

Die auf dem einen oder dem andern Wege dargestellte Arsensäure wird aus ihrer syrupdicken, wässerigen Lösung, wie sie mit dem specifischen Gewichte 2 im Handel vorkommt, durch starke Abkühlung in Form durchsichtiger Krystalle von der Zusammensetzung $2\,H_3AsO_4 + H_2O$ gewonnen, welche bei 100^0 C. schmelzen und ihr Krystallwasser verlieren. Diese Ortho=

arsensäure geht unter Wasserverlust bei 180° C. in Pyroarsensäure $H_4 As_2 O_7$ und bei 200° C. in Metarsensäure $H As O_3$ über.

Dieses Verhalten entspricht vollkommen dem bereits geschilderten der Orthophosphorsäure. Im Gegensatze zur Pyro- und Metaphosphorsäure sind die entsprechenden Arsenverbindungen in wässerigen Lösungen nicht beständig, indem sie sofort in die Orthoarsensäure übergehen. Die arsensauren Salze oder Arsenate krystallisiren in denselben Formen, wie die entsprechenden Phosphate, sie sind mit ihnen isomorph. Sie bilden drei Reihen: primäre, secundäre, tertiäre, z. B.

$$Na H_2 As O_4, \; Na_2 H As O_4, \; Na_3 As O_4.$$

Nur die Alkalisalze der Arsensäure sind in Wasser löslich, alle anderen unlöslich.

Auch die Arsensäure ist giftig, jedoch weniger als das Arsentrioxyd. Ihre concentrirte Lösung ruft auf der Haut Aetzwunden hervor. Zu ihrem analytischen Nachweise dient ihre Fähigkeit, mit Silbernitrat in neutraler Lösung einen rothbraunen Niederschlag, Trisilberarsenat $Ag_3 As O_4$, und unter denselben Umständen wie die Phosphorsäure Ammoniummagnesiumphosphat, ein ganz analog zusammengesetztes und isomorphes Ammoniummagnesiumarsenat

$$(N H_4) Mg As O_4 + 7 H_2 O$$

zu liefern. Durch Schwefelwasserstoff wird sie aus salzsaurer Lösung allmählich als Arsenpentasulfid $As_2 S_5$ gefällt im Gegensatze zum Arsentrioxyd, welches sofort einen Niederschlag von Arsentrisulfid $As_2 S_3$ liefert.

$$2 H_3 As O_4 + 5 H_2 S = As_2 S_5 + 8 H_2 O$$
$$As_4 O_6 + 6 H_2 S = 2 As_2 S_3 + 6 H_2 O.$$

Dem Aussehen nach sind das Pentasulfid und das Trisulfid einander allerdings gleich. In gefälltem Zustande bilden sie beide citronengelbe, flockige Niederschläge.

Die Arsensäure wird in der Kattundruckerei und außerdem in der Theerfarbenfabrikation, hauptsächlich zur Darstellung des Fuchsins aus Anilinöl verwendet. Das Anilinöl wird dabei oxydirt, die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt.

Nachweis des Arsens in gerichtlichen Fällen.

Die Schwierigkeit des Nachweises minimaler Arsenmengen in Vergiftungsfällen liegt hauptsächlich in der Nothwendigkeit, sehr kleine Mengen von Arsenverbindungen von relativ außerordentlich großen Mengen organischer Substanzen zu trennen, und zu verhindern, daß das Ergebniß der Untersuchung durch Spuren von Arsen getrübt werde, welche aus den nicht immer reinen Reagentien in die Untersuchungsobjecte in den verschiedenen Stadien ihrer Verarbeitung gelangen können.

Das zu untersuchende Material wird gewöhnlich in drei Theile getheilt. Der eine Theil ist zur Prüfung auf Arsen bestimmt, der zweite wird für

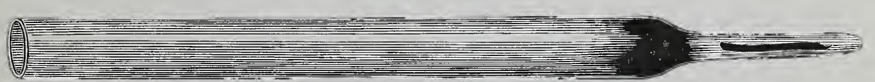
den Fall, als die Untersuchnng des ersten verunglückt, reservirt, und der dritte für eine etwaige Controle der Untersuchung zurückgestellt. Vor der Theilung des Untersuchungsobjectes wird dasselbe möglichst genau nach

Fig. 130.



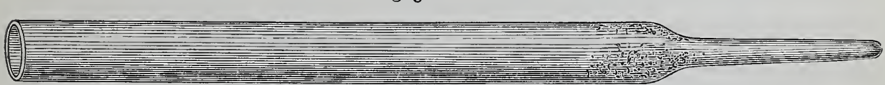
Körnchen noch nicht gelösten Arseniks (und um diesen handelt es sich meistens) durchsucht, möglichst zerkleinert und gleichmäßig gemischt. Ist eine Substanz vorgefunden worden, etwa in weißen sandigen Körnchen, die man für Arsenik hält, so wird sie mit etwas Wasser gewaschen, getrocknet und in den engen Theil eines zu einer geschlossenen Spitze ausgezogenen Rohres aus schwer schmelzbarem Glase gebracht und dann ein Splitter ausgeglühter Holzkohle darübergelegt.

Fig. 131.



Die Holzkohle wird zum Glühen gebracht und dann erst, ohne den betreffenden Theil des Rohres aus der Flamme zu ziehen, das zu prüfende Körnchen erhitzt. War es Arsentrioxyd, so wird dieses, als Dampf mit der Kohle in Berührung kommend, zu Arsen reducirt, das sich als Spiegel oberhalb der Kohle an das Glas anlegt. Nach dem Erkalten wird die Kohle entfernt und der Arsenspiegel noch einmal erhitzt. Nun sublimirt er, sich

Fig. 132.



gleichzeitig zu Trioxyd oxydirend, an eine kältere Stelle des Rohres und legt sich dort als weißer Beschlag an, in welchem mit der Lupe die diamantglänzenden Octaëder des Arseniks zu erkennen sind. Figur 130 zeigt das Röhrchen vor dem Erhitzen, Figur 131 den bereits gebildeten Arsenspiegel, Figur 132 den Beschlag von Arsentrioxyd.

Das Arsentrioxyd kann weiter geprüft werden. In heißem Wasser gelöst und mit Silberammoniumnitrat versetzt, liefert es einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber.

$$As_4O_6 + 12\,AgNO_3 + 12\,NH_3 = 4\,Ag_3AsO_4 + 12\,NH_4NO_3.$$

Wird nach dem Zusatze von Silbernitrat, ohne zu filtriren, Salzsäure zugesetzt, so wird das überschüssige Silbernitrat in unlösliches Chlorsilber und Salpetersäure, das Silberarsenit in Chlorsilber und Arsentrioxyd zerlegt. Filtrirt man vom Chlorsilber ab, so befindet sich das Arsentrioxyd im Filtrate und wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als gelbes Arsentrisulfid gefällt.

Jener Theil der zerkleinerten Probe, welcher untersucht werden soll, wird nun zur Zerstörung der organischen Substanz, nach dem Verfahren von Fresenius und Babo, weiter verarbeitet.

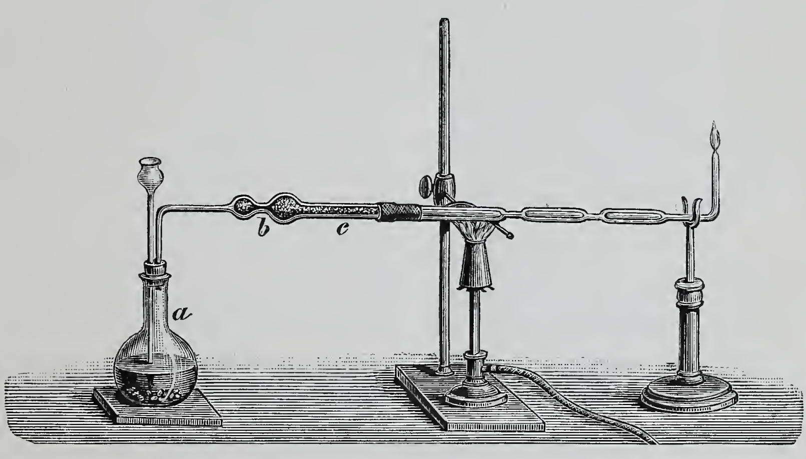
Er wird zu diesem Behufe mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, so viel Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·12 hinzugefügt, als etwa Trockensubstanz vorhanden ist, auf dem Wasserbade erwärmt und alle 5 bis 10 Minuten 1 bis 2 Gramm chlorsaures Kalium hinzugefügt, bis sich eine dünnflüssige, gleichartige gelbe Masse gebildet hat. Das Erhitzen wird fortgesetzt bis zum Verschwinden des Chlorgeruches. Durch das aus dem chlorsauren Kalium und der Salzsäure entwickelte Chlor ist die organische Substanz bis auf das etwa vorhandene Fett größtentheils zu Kohlendioxyd und Wasser oxydirt worden. Alle vorhandenen Arsenverbindungen finden sich in der Flüssigkeit als Arsensäure gelöst. In die filtrirte, auf 70° C. erwärmte Flüssigkeit wird längere Zeit hindurch und wiederholt Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch ein Niederschlag erhalten wird, der Arsen, Antimon, Zinn, Blei, Quecksilber, Kupfer, Wismuth, Cadmium in Form der Sulfide, gewöhnlich neben organischer Substanz enthalten kann. Wird er nach dem Filtriren und Auswaschen mit sauerstoffhältigem Wasser, mit verdünntem Ammoniak übergossen, so lösen sich organische Materien und etwa vorhandenes Schwefelarsen und Schwefelantimon auf. Die ammoniakalische Lösung wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zum Trocknen gebracht und wiederholt reine, concentrirte Salpetersäure darüber abgedampft, bis der Rückstand nur noch schwach gelblich erscheint. Man neutralisirt ihn sodann mit reiner Natronlauge, bringt ihn abermals zur Trockne, mischt den Trockenrückstand mit reinem Natriumnitrat und glüht ihn in einem Porzellantiegel.

Der Glührückstand enthält das Arsen als arsensaures, das Antimon als antimonsaures Natrium. In wenig Wasser aufgeweicht und mit 50procentigem Alkohol übergossen, gibt er an diesen bloß das arsensaure Salz ab, welches vom ungelösten, antimonsauren Natrium abfiltrirt wird. Um alles Arsen ins Filtrat zu bekommen, wird mit 50procentigem Alkohol öfter nachgewaschen, das Filtrat zur Entfernung des Alkohols, der Salpetersäure und der salpetrigen Säure, unter Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade verdampft, das Arsen mit Schwefelwasserstoff bei 70° C. vollständig als Trisulfid gefällt, filtrirt, das Arsentrisulfid auf dem Filter in Ammoniak gelöst, mit Ammoniak nachgewaschen, die ammoniakalische Lösung eingedampft und das zurückbleibende Arsentrisulfid gewogen. Kennt man das Gewicht des gesammten Untersuchungsobjectes, ferner das Gewicht des in Arbeit ge-

nommenen Antheiles desselben, so kann man nun die Menge von Arsen berechnen, die in der Gesammtmenge des zur Untersuchung übergebenen Materials vorhanden war.

Dem Gerichte muß nach den üblichen gesetzlichen Bestimmungen als Belegpräparat metallisches Arsen vorgelegt werden, welches nun aus dem erhaltenen Arsentrisulfid darzustellen ist. Dazu dient das sogenannte Marsh'sche Verfahren. Das Arsentrisulfid wird durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure zu Arsensäure und Schwefelsäure oxydirt, die überschüssige Salpetersäure auf dem Wasserbade vollständig verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und in dem von Marsh angegebenen Apparate geprüft. Dieser (Fig. 133) besteht aus einem Wasserstoffentwicklungskolben a, in welchen Zink und verdünnte Schwefelsäure gebracht wird.

Fig. 133.



Der gebildete Wasserstoff wird durch die Röhre b c, die zum Theile mit Baumwolle, zum Theile mit wasserfreien Chlorcalcium- und Aetzkalistücken gefüllt ist, von übergerissenen Tröpfchen dampfförmigen Wassers und Spuren von Säure befreit, und gelangt in ein mehrfach verengtes, rechtwinkelig umgebogenes, zu einer offenen Spitze ausgezogenes Rohr von schwer schmelzbarem Glase von 6 Millimeter innerer Weite und 1·5 Millimeter Wandstärke. Man beginnt den Versuch damit, daß man auf das im Kolben befindliche Zink so viel Wasser gießt, daß die untere Mündung der Trichterröhre davon abgesperrt ist, dann gießt man durch letztere 25procentige kalte Schwefelsäure bis zur lebhaften Wasserstoffentwicklung und wartet, bis alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist. Den Wasserstoff läßt man durch die Spitze des ausgezogenen Rohres in Silbernitratlösung eintreten. Gleichzeitig bringt man die vor der ersten Verengung befindliche Stelle des Glasrohres zum Glühen. Bleibt das Rohr blank und die Silbernitratlösung farblos

und klar, so war das verwendete Zink und die Schwefelsäure vollkommen arsenfrei. Nun erst wird von der auf Arsen zu prüfenden Probe durch das Trichterrohr in den Apparat eingeführt. Es zeigen sich nun bei Gegenwart von Arsen folgende Erscheinungen: Hinter der glühenden Stelle des Glasrohres bildet sich ein Arsenspiegel; indem man die Flamme vor die zweite und die nachfolgenden Verengungen stellt, werden noch weitere Arsenspiegel erhalten; nachdem man die Flamme weggenommen, scheidet sich in der Silbernitratlösung ein schwarzer Niederschlag von metallischem Silber aus. Das Filtrat davon läßt auf tropfenweisen Zusatz von verdünntem Ammoniak gelbes Silberarsenit fallen. Dreht man die Glasröhre, ohne die Verbindung mit dem Wasserstoffentwickler aufzuheben, mit der Spitze nach aufwärts und entzündet das ausströmende Gas, so brennt die Flamme bei Gegenwart von Arsen bläulichweiß und setzt auf einen hineingehaltenen Porzellanscherben einen schwarzen glänzenden Arsenfleck ab, welcher beim Betropfen mit unterchlorigsaurem Natrium verschwindet, indem sich das Arsen in Form von Arsensäure löst.

Eine andere Methode der Isolirung des Arsens in gerichtlichen Fällen beruht auf der Destillation der zu untersuchenden Substanz entweder mit Kochsalz und concentrirter Schwefelsäure oder mit rauchender Salzsäure und Eisenchlorür, Auffangen des übergehenden Arsentrichlorids in Wasser, und Ausfällung des Arsens aus dem Destillate durch Schwefelwasserstoff. Das Arsentrisulfid wird in der vorhin angegebenen Weise weiter verarbeitet.

Antimon (Stibium).

Atomgewicht = 119·6, Volumgewicht des Dampfes und Moleculargewicht unbekannt. Wertigkeit = 3, 5. Symbol: Sb.

Vorkommen. In freiem Zustande wird das Antimon nur sehr selten gefunden. Das verbreitetste Antimonerz ist Grauspießglanz oder Antimontrisulfid Sb_2S_3, welches auch als Ausgangsmaterial zur Herstellung des meisten im Handel befindlichen Antimons dient. Wie das Arsen, findet es sich auch mit Schwefel und Metallen gleichzeitig verbunden; so als Kupferantimonglanz oder Schwefelantimonkupfer, Rothgültigerz oder Schwefelantimonsilber. Bloß Metall und Antimon enthält das Antimonnickel und das Antimonsilber. Der Valentinit und der Senarmontit sind zwei krystallographisch verschiedene Modificationen einer und derselben Verbindung, des Antimontrioxydes Sb_2O_3.

Eigenschaften. Dem Aeußeren nach gleicht das Antimon vollständig den Metallen; es besitzt starken Metallglanz, bläulichweiße Farbe und zeigt ein krystallinisch blättriges Gefüge. Es ist ziemlich hart, aber spröde, daher leicht pulverisirbar. Es besitzt das specifische Gewicht von 6·8, schmilzt bei 425^0 und erstarrt krystallinisch in Form von Rhomboëdern. Bei Weißglut kann es in einer sauerstoffreinen Atmosphäre destillirt werden. Von Salzsäure wird es kaum angegriffen, Salpetersäure verwandelt es in ein weißes Pulver, Metantimonsäure $HSbO_3$, welche der Metaphosphorsäure analog zusammengesetzt ist. Von concentrirter Schwefelsäure wird es beim Erhitzen unter

Bildung von Schwefeldioxyd in Antimonsulfat $Sb_2(SO_4)_3$ verwandelt. Die Fähigkeit, mit Schwefelsäure diese salzartige Verbindung zu liefern, läßt das Antimon als ein den Metallen auch chemisch nahestehendes Element erkennen. Mit den Halogenen verbindet sich Antimon sehr energisch. In einer Atmosphäre von Chlorgas verbrennt sein Pulver unter Feuererscheinung zu Antimontrichlorid $SbCl_3$ oder Antimonpentachlorid $SbCl_5$ je nach der Menge des vorhandenen Chlors. Antimontribromid und Antimontrijodid werden leicht gewonnen, indem man zu Antimonpulver, welches in Schwefelkohlenstoff suspendirt ist, das entsprechende Halogen hinzufügt.

Darstellung. Grauspießglanzerz wird aus den Gesteinen, in denen es eingesprengt vorkommt, ausgeschmolzen (ausgesaigert) und das Schwefelantimon bei Luftzutritt erhitzt (geröstet). Das so gewonnene Product, die Spießglanzasche, welche wesentlich aus Antimonoxyden besteht, wird durch Erhitzen mit Kohle und Soda, wohl auch mit Weinstein zu Metall reducirt. Der Weinstein, saures weinsaures Kalium, liefert dabei, indem er durch die Hitze zersetzt wird, kohlensaures Kalium und Kohle. Die Kohle, entweder direct zugesetzt oder aber aus dem Weinstein erhalten, entzieht den Antimonoxyden den Sauerstoff, diese in Metall umwandelnd und selbst in Kohlenoxyd übergehend. Diese Art von Gewinnung des Antimons wird als Röstarbeit bezeichnet.

Eine zweite Methode, die sogenannte Niederschlagarbeit, beruht auf der Umsetzung des metallischen Eisens mit Schwefelantimon zu Schwefeleisen und metallischem Antimon. Da indes das geschmolzene Schwefeleisen fast dasselbe specifische Gewicht besitzt wie das geschmolzene Antimon, setzt man noch Soda hinzu, um zu bewirken, daß der nichtmetallische Theil der Schmelze ein geringeres specifisches Gewicht annimmt und leichtflüssiger wird. Durch wiederholtes Umschmelzen des Rohantimons mit Soda, unter Zusatz von Schwefeleisen, wird es vom Arsen, welcher gewöhnlich als Verunreinigung darin enthalten ist, befreit. Das Arsen soll dabei in Form der Verbindung $Fe_2S_2As_2$ in die Schlacke übergehen. Man pflegt es auch schließlich unter Zusatz von Antimonoxyd umzuschmelzen, um auf Kosten des Sauerstoffes des letzteren die darin enthaltene Kohle, das Eisen und den Schwefel zu oxydiren. Die in den einzelnen Phasen der Verarbeitung des Grauspießglanzes sich abspielenden Reactionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

1. Das Rösten.

$$2\,Sb_2S_3 + 10\,O_2 = Sb_2O_5 + Sb_2O_3 + 6\,SO_2.$$

2. Reduction durch Kohle:

$$Sb_2O_5 + Sb_2O_3 + 8\,C = 4\,Sb + 8\,CO.$$

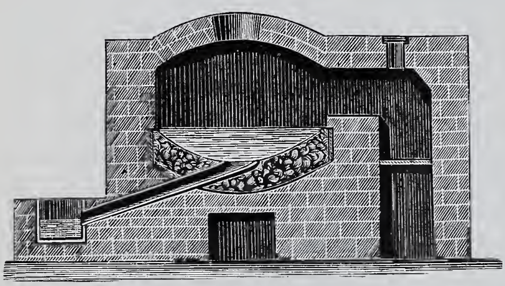
Zum Aussaigern des Grauspießglanzes bedient man sich des in Figur 134 dargestellten Flammenofens, dessen Herd an der tiefsten Stelle durch die Rinne mit dem außerhalb des Ofens befindlichen Behälter communicirt. Das geschmolzene Schwefelantimon sammelt sich an dieser Stelle an und

ergießt sich nach dem Durchstoßen eines Lehmpfropfens, der die zur Rinne führende Oeffnung anfänglich verschließt, in das Gefäß.

Anwendung des Antimons. Das Antimon wird zur Herstellung vieler für die Gewerbe wichtiger Legirungen *) verwendet. Eine Legirung von Blei mit bis zu 20 Procent Antimon wird als Hartblei verwendet. Mit etwas geringerem Antimongehalt verwendet man Antimonblei als Letternmetall, welches in Deutschland gewöhnlich mit 15 Procent Antimon hergestellt wird. Englisches Schriftmetall enthält mehr Antimon, nicht unbeträchtliche Mengen Kupfer und oft auch etwas Zinn; es soll dauerhafter sein als das deutsche.

Eine Legirung, bestehend aus 2 Kgr. Zink, 1 Kgr. Kupfer, 5 Kgr. Blei und 2 Kgr. Antimon, wird als verbessernder Zusatz zum gewöhnlichen Schriftmetalle verwendet. Man setzt einem aus 83 Procent Blei und 17 Procent Antimon hergestelltem Schriftmetalle von obiger Mischung ein Dreißigstel seines Gewichtes zu und gießt es dann so kalt wie möglich, weil dadurch die Lettern schärfer ausfallen. Gutes Letternmetall soll hart, aber nicht spröde sein und während des Erstarrens sich ausdehnen, damit es die Formen vollständig ausfüllt.

Fig. 134.



Das Britanniametall ist eine Legirung von 78 bis 90 Procent Zinn und 20 bis 10 Procent Antimon, die oft auch 2 bis 3 Procent Zink, mitunter bis 2 Procent Wismuth und wohl auch 1 bis 2 Procent Kupfer enthält.

Weißguß oder Antifrictionsmetall wird als Axenlager für Locomotiven verwendet, um die Reibung der Axen möglichst gering zu machen. Es enthält 1·5 bis 8 Procent Kupfer, 45 bis 85 Procent Zinn, 10 bis 20 Procent Antimon, mitunter Blei, ist oft aber auch bleifrei. Das in England hochgeschätzte Babbitsmetall enthält 15 Procent Kupfer, 25·5 Procent Zinn, 40 Procent Blei, 13 Procent Antimon. In einem anderen Antifrictionsmetall waren bloß Blei und Antimon im Verhältnisse 84 zu 16 Procent enthalten. Zu Schiffsnägeln wird eine Legirung von 3 Theilen Zinn, 2 Theilen Blei und 1 Theil Antimon verwendet.

Jenes feine, aus metallischem Antimon bestehende Pulver, welches man erhält, wenn man in eine wässerige Auflösung von Antimontrichlorid Zink

*) Unter Legirung versteht man ein durch Zusammenschmelzen entstandenes gleichförmiges Gemenge von zwei oder mehreren Metallen. Näheres darüber wird im Capitel »Metalle« gesagt werden.

einlegt, die sogenannte Antimonschwärze, wird verwendet, um Gypsabgüssen eine eisengraue Farbe zu geben.

Das Antimon wird endlich zur Herstellung vieler Antimonverbindungen verwendet, welche in der Medicin, in der Zeugfärberei, zur Decorirung von Metallwaaren und auch sonst ausgedehnte Anwendung finden.

Antimonwasserstoff SbH_3.

Diese Verbindung ist in reinem Zustande nicht bekannt. Sie kann nur mit Wasserstoff gemengt erhalten werden, indem man Antimonzink in verdünnter Salzsäure löst. Es bildet sich, wie der Arsenwasserstoff, dem es in vielen Beziehungen ähnlich ist, jedesmal, wenn sich Wasserstoff in einer Flüssigkeit entwickelt, welche Sauerstoff- oder Halogenverbindungen des Antimons gelöst enthält. Es ist ungemein leicht zersetzlich; das bei niedriger Temperatur dargestellte Gas zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Theile in metallisches Antimon und in Wasserstoff. Das ist der Grund, warum die Verbindung niemals frei von Wasserstoff erhalten werden kann. Beim Erhitzen wird dieser Zerfall vollständig. Mit Antimonwasserstoff gemengtes Wasserstoffgas brennt so wie Arsenwasserstoff mit bläulichweißer Flamme unter Ausstoßung eines weißen Rauches von Antimontrioxyd. In ähnlicher Weise wie beim Arsenwasserstoff wird auf einer Porzellanplatte durch diese Flamme ein dunkler Fleck von metallischem Antimon gebildet. Er unterscheidet sich vom Arsenfleck durch seine Unlöslichkeit in unterchlorigsaurem Natrium. In Silbernitrat erzeugt Antimonwasserstoff einen dunklen Niederschlag, der aber nicht, wie der ähnlich aussehende, den Arsenwasserstoff bewirkt, aus metallischem Silber, sondern aus Antimonsilber Ag_3Sb besteht. Durch Erhitzen einer Glasröhre, durch welche Antimonwasserstoff strömt, wird ein Antimonspiegel erzeugt, der aber nicht den starken Glanz des Arsenspiegels besitzt und sich auch nicht von einer Stelle der Röhre zur andern sublimiren läßt.

Antimontrichlorid $SbCl_3$.

Diese auch als Antimonbutter (Butyrum antimonii) bekannte Verbindung, eine weiße, weiche, krystallinische Substanz vom Schmelzpunkte 73° und dem Siedepunkte 323°, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf überschüssiges Antimon. Die Substanz raucht an der Luft und zerfließt, indem sie Feuchtigkeit anzieht, zu einer öligen Flüssigkeit. Bei Zusatz einer großen Menge von Wasser scheidet sich ein weißes Pulver aus, welches wesentlich aus Antimonoxychlorid $SbOCl$ besteht, dem indes wechselnde Mengen von Antimonhydroxyd $Sb(OH)_3$ beigemengt sind.

Antimonpentachlorid $SbCl_5$

entsteht, wenn man Antimon mit überschüssigem Chlorgase behandelt oder Chlor auf Antimontrichlorid einwirken läßt, oder endlich metallisches Antimon

in Königswasser löst. So wird es als eine schwere, ölige, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die beim Erhitzen theilweise in Antimontrichlorid und freies Chlor zerfällt, erhalten. Mit wenig Wasser bildet es eine krystallisirte Verbindung $Sb Cl_5 + 4 H_2 O$. Durch eine größere Menge Wassers wird Antimonsäure gebildet.

Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff.

Man kennt deren drei: Antimontrioxyd $Sb_2 O_3$, Antimontetroxyd $Sb_2 O_3$, welches früher als antimonsaures Antimonoxyd bezeichnet wurde, und Antimonpentoxyd $Sb_2 O_5$. Sie sind säurebildende Oxyde, das Antimontrioxyd gleichzeitig ein schwach basisches Oxyd. Aus dem Trioxyd und starken Säuren werden in ähnlicher Weise Salze gebildet wie aus den Metalloxyden. So erhält man das Antimontrisulfat $Sb (S O_4)_3$ durch Auflösen von $Sb_2 O_3$ in heißer concentrirter Schwefelsäure oder auch, unter gleichzeitiger Bildung von Schwefeldioxyd, durch Einwirkung von heißer Schwefelsäure auf Antimonmetall. Sämmtliche vom Trioxyd sich ableitenden Salze werden durch Wasser zersetzt. Es entstehen je nach der Menge desselben und je nachdem man es in der Kälte oder in der Hitze auf diese Verbindung einwirken läßt, entweder basische Salze oder es wird Antimontrioxyd zurückgebildet und bei allen diesen, durch Wasser hervorgerufenen Zersetzungen tritt freie Säure auf.

Daß das Antimontrioxyd aber auch als säurebildendes Oxyd fungirt, ergibt sich aus der Existenz von salzartigen, metallhältigen Verbindungen wie Natrium-Antimonit, antimonigsaures Natrium $Na Sb O_2 + 3 H_2 O$, welches man erhält, wenn man Antimontrioxyd in heißer Natronlauge löst und die Flüssigkeit erkalten läßt; es scheidet sich dabei in glänzenden schwer löslichen Octaëdern ab.

Der phosphorigen Säure analog sollte die antimonige Säure die Zusammensetzung $H_3 Sb O_3$ besitzen und aus ihrem Anhydride, dem Antimontrioxyd entsprechend der folgenden Gleichung durch Wasseraufnahme entstehen:

$$Sb_2 O_3 + 3 H O = 3 H_3 Sb O_3.$$

Aber weder die bekannte freie antimonige Säure noch ihre Salze entsprechen dieser theoretischen Voraussetzung. Die antimonige Säure $H Sb O_2$ ist vielmehr aus der unbeständigen, hypothetische Verbindung $H_3 Sb O_3$ durch Wasserabspaltung entstanden zu denken.

$$H_3 Sb O_3 = H Sb O_2 + H_2 O.$$

Sie ist als Anhydrosäure der Verbindung $H_3 Sb O_3$ anzusehen. Man sollte diese orthoantimonige und jene metantimonige Säure nennen, conform den Bezeichnungen Orthophosphorsäure und Metaphosphorsäure. Die wenigen bekannten Antimonite oder antimonigsauren Salze sind entweder von der metantimonigen Säure oder von Verbindungen abzuleiten, die aus mehreren Molecülen der antimonigen Säure durch Wasserverlust entstehen.

Eine vom Antimontetroxyd sich ableitende Säure ist zwar in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber Salze derselben, die auch als Hypoantimonate bezeichnet werden, so das Kaliumhypoantimonat $K_2 Sb_2 O_5$, welches durch Zusammenschmelzen von Kaliumhydroxyd mit Antimontetroxyd entsteht.

$$2\,KOH + Sb_2 O_4 = K_2 Sb_2 O_5 + H_2 O$$

und der Romeit $Ca Sb_2 O_5$, ein seltenes Mineral. Die ihnen zu Grunde liegende Hypoantimonsäure $H_2 Sb_2 O_5$ würde sich als eine Verbindung von Antimontetroxyd mit Wasser darstellen. Auch das Antimonpentoxyd bildet nicht die ihm entsprechende Orthoantimonsäure $H_2 Sb O_4$, sondern bloß die Anhydrosäuren derselben, $H_2 Sb_2 O_7$ Pyroantimonsäure und $H Sb O_3$ Metantimonsäure. Die erste dieser beiden Verbindungen entsteht durch Zersetzung des Antimonpentachlorids mit Wasser als weißer Niederschlag.

$$2\,Sb Cl_5 + 7\,H_2 O = H_4 Sb_2 O_7 + 10\,H Cl.$$

Sie ist durch die Unlöslichkeit ihres sauren Natriumsalzes $Na_2 H_2 Sb_2 O_7$ ausgezeichnet, dessen Bildung beim Zusammenbringen von saurem Kaliumpyroantimonat mit einer zu prüfenden Salzlösung als Mittel zum Nachweise des Natriums dient.

Das Antimontrioxyd im Mineralreiche als Antimonblüthe oder Weißspießglanzerz vorgefunden, kann künstlich durch Erhitzen von Antimon bei Luftzutritt oder durch Zersetzung eines Antimonsalzes, z. B. des Antimontrichlorides mit heißer Natriumcarbonatlösung, gewonnen werden.

$$2\,Sb Cl_3 + 3\,Na_2 CO_3 = Sb_2 O_3 + 6\,Na Cl + 3\,CO_2.$$

Es ist leicht löslich in Salzsäure, damit Trichlorid bildend, und in Auflösungen von Kalium- oder Natriumhydroxyd, mit denen es die entsprechenden antimonsauren Salze liefert. Es wird sowohl von freier Weinsäure $C_4 H_6 O_6$ als auch von ihrem sauren Kaliumsalze $C_4 H_5 O_6 K$, welches als Weinstein bekannt ist, aufgenommen. Beim Kochen mit Weinsteinlösung entsteht der bekannte Brechweinstein, indem ein Wasserstoffatom des Weinsteins durch das einwertige Radical $Sb = O$ Antimonyl ersetzt wird. Der Brechweinstein $C_4 H_4 O_6 (Sb O) K$ wird demnach auch als antimonylweinsaures Kalium bezeichnet. Er findet als Medicament, ferner als Beize in der Färberei und in der Metalldecoration Anwendung. So können Messinggegenstände mit prachtvollen Lüsterfarben überzogen werden, wenn man sie in eine heiße Lösung von 1 Theil Brechweinstein, 1 Theil Weinstein, 3 Theilen Wasser und 3 Theilen Salzsäure, der man 3 Theile Antimonpulver zugefügt hat, eintaucht.

Das Antimontetroxyd wird durch anhaltendes Glühen von Antimonpentoxyd gewonnen.

$$Sb_2 O_5 = Sb_2 O_4 + O.$$

In unreiner Form als Antimonasche bildet es sich beim Rösten von Grauspießglanzerz an der Luft. Es wurde früher zur Darstellung der meisten Antimonpräparate benützt.

Das Antimonpentoxyd erhält man, wenn man über gepulvertem Antimon wiederholt concentrirte Salpetersäure abdampft und den Rückstand, ein gelblichweißes Pulver, mäßig erhitzt.

Die Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

Antimon vereinigt sich mit Schwefel in zwei Gewichtsverhältnissen zu Antimontrisulfid Sb_2S_3, in der Natur als Grauspießglanzerz vorkommend und zu Antimonpentasulfid Sb_2S_5, auch Goldschwefel oder Sulfur auratum genannt. Beide können künstlich durch Einleiten Schwefelwasserstoff in eine Auflösung von Antimontrichlorid, beziehungsweise Antimonpentachlorid, oder Antimonsäure, als orangefarbige amorphe Niederschläge gewonnen werden. Das Antimontrisulfid läßt sich auch durch Zusammenschmelzen von Antimon und Schwefel im richtigen Mengenverhältnisse darstellen. Einmal geschmolzen, ist es wie das natürlich vorkommende, krystallinisch und schwach metallglänzend.

Es ist bereits früher, gelegentlich der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Metallsalzlösungen gesagt worden, daß Schwefelarsen und Swefelantimon in Schwefelkalium, Schwefelnatrium oder Schwefelammonium löslich sind. Dieses Verhalten ist auf die Fähigkeit der Arsen- und Antimonsulfide, sich mit den Sulfiden und Hydrosulfiden der Alkalimetalle und des Ammoniums zu salzartigen Verbindungen zu vereinigen, zurückzuführen. Diese Salze unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung von den arsenigsauren, arsensauren, antimonigsauren und antimonsauren Salzen nur dadurch, daß sie an Stelle von Sauerstoff- ebensoviele Schwefelatome enthalten. Sie sind von den im freien Zustande nicht beständigen Säuren H_3AsS_3 sulfarseniger Säure, H_3AsS_4 Sulfarsensäure, H_3SbS_3 sulfantimoniger Säure, H_3SbS_4 Sulfantimonsäure, abzuleiten. Die Bildung der Natriumverbindungen wird durch die nachfolgenden Gleichungen veranschaulicht.

$$Sb_2S_3 + 3\,Na_2S = 2\,Na_3SbS_3.$$
$$Sb_2S_5 + 3\,Na_2S = 2\,Na_3SbS_4.$$

Die entsprechenden Arsenverbindungen entstehen in ganz analoger Weise. Das Salz Na_3SbS_4 krystallisirt mit 9 Molecülen Krystallwasser in großen farblosen Tetraëdern und ist in dieser Form als Schlippe'sches Salz bekannt. Es wird nicht bloß aus Antimonpentasulfid und Schwefelnatrium, sondern auch beim Kochen von Antimontrisulfid mit Natronlauge und Schwefel erhalten. Hierbei bildet sich ein Gemenge von Einfach- und Zweifach-Schwefelnatrium, welches auf das Dreifach-Schwefelantimon im Sinne folgender Gleichung einwirkt:

$$Sb_2S_3 + 2\,Na_2S_2 + Na_2S = 2\,Na_3SbS_4.$$

Wird die Lösung eines sulfantimonsauren Salzes mit einer stärkeren Säure, z. B. Salzsäure versetzt, so entweicht Schwefelwasserstoff und wird

Fünffach-Schwefelantimon niedergeschlagen, während ein Alkalichlorid gelöst bleibt.

$$2\,Na_3SbS_4 + 6\,HCl = Sb_2S_5 + 6\,NaCl + 3\,H_2S.$$

Das krystallisirte Antimontrisulfid, der Spießglanz des Handels, wird zur Gewinnung anderer Antimonpräparate, in der Feuerwerkerei zur Erzeugung von Weißfeuer und zur Herstellung von Zündsätzen sowie der Zündpillen bei den Zündnadelgewehren und bei der Fabrikation der schwedischen Streichhölzer benützt. Der Goldschwefel wird als Medicament und zum Rothfärben des vulcanisirten Kautschuks verwendet.

Bor.

Atomgewicht = 11, Moleculargewicht und Molecularformel unbekannt, Symbol B, Wertigkeit = 3.

Das Bor steht, wenigstens unter den Nichtmetallen, vereinzelt da. Unter den metallischen Elementen schließen sich ihm in ihrem chemischen Verhalten das Aluminium, Gallium, Indium und Thallium an. Durch seine Dreiwertigkeit und als Folge davon, durch die Zusammensetzung seiner Verbindungen BCl_3, B_2O_3, H_3BO_3, erinnert dieses Element einigermaßen an die Glieder der Stickstoffgruppe, während sich in seinem sonstigen Verhalten Anklänge an die Elemente der Kohlenstoffgruppe, namentlich des Siliciums, nicht verkennen lassen.

Vorkommen. So wie der Phosphor, findet sich das Bor in der Natur nur in einer Verbindungsform, in der der Borsäure und ihrer Salze. So ist Sassolin identisch mit freier Borsäure H_3BO_3, Tinkal oder Borax $Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O$ ist chemisch als Natriumtetraborat zu bezeichnen und leitet sich von der hypothetischen Tetraborsäure $H_2B_4O_7$ ab. Der Borocalcit $CaB_4O_7 + 4\,H_2O$ ist das Calciumsalz derselben Säure und Boracit $2\,Mg_3B_8O_{15} + MgCl_2$ eine Doppelverbindung des Magnesiumchlorids mit Magnesiumoctoborat.

Eigenschaften. Das Bor tritt in zwei allotropen Modificationen auf, als amorphes Bor, welches dem amorphen Silicium und dem amorphen Kohlenstoff (Ruß) vergleichbar ist, und als krystallisirtes Bor, welches an Glanz und Härte dem krystallisirten Silicium und dem Diamant, d. i. krystallisirtem Kohlenstoff, gleichkommt. Das Bor bildet im amorphen Zustande ein dunkelgrüngraues, stark abfärbendes Pulver, welches bei Luftabschluß nur in der enormen Hitze des elektrischen Flammenbogens schmelzbar ist, bei Zutritt von Luft unter blendender Lichterscheinung zur Bortrioxyd verbrennt und von Salpetersäure leicht zu Borsäure oxydirt wird. In Wasser ist es etwas löslich und wird aus dieser grüngelben Lösung durch Zusatz von Säuren und Salzen wieder abgeschieden.

Das amorphe Bor gehört zu den wenigen einfachen Substanzen, die sich direct mit Stickstoff verbinden.

Das krystallisirte Bor wird in monoklinen Octaëdern oder Prismen gewonnen und ist gegen Luftsauerstoff bei weitem widerstandsfähiger, als die amorphe Modification.

Darstellung. Amorphes Bor wurde zum ersten Male von Gay-Lussac durch Glühen von Bortrioxyd mit Kalium in einer Eisenröhre gewonnen. Jetzt bedient man sich zu diesem Zwecke des billigeren Natriums, welches in einem gußeisernen Tiegel mit dem grobgestoßenen Trioxyde unter einer Kochsalzdecke geglüht wird. Die Masse wird noch glühend in salzsäurehältiges Wasser gegossen, wobei das Bor ungelöst zurückbleibt, dieses abfiltrirt, gewaschen und auf porösen Thonplatten getrocknet. Das krystallisirte Bor wird durch Zusammenschmelzen von amorphem mit Aluminium bei Luftabschluß gewonnen. Das geschmolzene Aluminium besitzt die Fähigkeit, Bor aufzulösen und dasselbe während des Erkaltens in krystallisirter Form auszuscheiden. Wird die erkaltete Masse mit Natronlauge gekocht, so löst sich das Aluminium als Natriumaluminat $Al_2 O_2 (O Na)_2$ oder als $Al_2 O_6 Na_6$ auf und das Bor bleibt in großen, durchscheinenden gelben bis braunen Krystallen zurück, welche so hart sind, daß sie Rubin und Korund ritzen. Um die Luft abzuschließen, wird der Tiegel, in dem die Schmelzoperation ausgeführt wird, in einen größeren gestellt, der mit Kohlenstaub ausgefüttert ist. Es ist nun in neuerer Zeit nachgewiesen worden, daß die so erhaltenen Krystalle nicht aus reinem Bor bestehen, sondern auch Aluminium und Kohlenstoff enthalten, und daß sie um so durchsichtiger sind, je größer die Menge des letzteren. Man muß daher annehmen, daß diese Krystalle den Kohlenstoff in Diamantform enthalten.

Eine früher als dritte, sogenannte graphitartige Modification des Bors angesehene Substanz, die sich neben der beschriebenen krystallisirten Varietät bildet, hat sich als Boraluminium erwiesen.

Es ist bemerkenswert, daß Bor das einzige nichtmetallische Element ist, von dem eine Wasserstoffverbindung bisher nicht dargestellt werden konnte. Das freie Bor hat bisnun keinerlei praktische Verwendung gefunden.

Verbindungen des Bor mit den Halogenen.

Borfluorid, ein farbloses, schwer coërcibles Gas von stechendem, erstickendem Geruche, wird durch Erhitzen von Bortrioxyd mit Flußspath und Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$B_2 O_3 + 3 Ca Fl_2 + 3 H_2 SO_4 = 2 B Fl_3 + 3 Ca SO_4 + 3 H_2 O.$$

gewonnen. Es entsteht aber auch bei heftigem Glühen eines Gemenges von Bortrioxyd und Flußspath.

$$2 B_2 O_3 + 3 Ca Fl_2 = 2 B Fl_3 + Ca_3 B_2 O_6.$$

Borfluorid verbindet sich sehr energisch mit Wasser, weshalb es an der Luft raucht und, sowie die Schwefelsäure, organische Substanzen verkohlt. Wasser kann bis zum Tausendfachen seines Volums Borfluorid

aufnehmen. Beim Verdünnen dieser Flüssigkeit mit Wasser scheidet sich Borsäure aus, während Borfluorwasserstoffsäure $B Fl_3 . H Fl = H B Fl_4$ in Lösung bleibt.

$$4 B Fl_3 + 3 H_2 O = H_3 BO_3 + 3 HB Fl_4.$$

Die Borfluorwasserstoffsäure kann auch durch Auflösung von Borsäure in wässeriger Flußsäure gewonnen werden.

$$H_3 BO_3 + 4 H Fl = HB Fl_4 + 3 H_2 O.$$

Sie ist eine einbasische Säure, durch ihr schwer lösliches Kaliumsalz KBF_4 Borfluorkalium ausgezeichnet. Hierin, sowie in ihrer Bildungsweise erinnert die Borfluorwasserstoffsäure an die später zu besprechende Kieselfluorwasserstoffsäure.

Borchlorid. BCl_3 entsteht als farblose, bei 17° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, wenn man einen trockenen Chlorstrom durch ein stark glühendes Porzellanrohr leitet, in dem sich ein Gemenge von Bortrioxyd und Kohle befindet.

$$B_2 O_3 + 3 C + 3 Cl_2 = 2 BCl_3 + 3 CO.$$

Die entstandene dampfförmige Verbindung wird vermittelst einer Kältemischung condensirt. Es ist bemerkenswert, daß weder Kohle noch Chlor, jedes für sich, das Bortrioxyd zu verändern vermögen; wirken aber beide gleichzeitig, so unterstützen sich die Affinitäten des Chlors zum Bor und des Kohlenstoffes zum Sauerstoff gegenseitig derart, daß das Bortrioxyd vorübergehend von der Kohle zu freiem Bor reducirt, dieses aber sofort in Bortrichlorid umgewandelt wird. Borchlorid wird von Wasser in Borsäure und Chlorwasserstoffsäure umgewandelt.

Borbromid BBr_3 wird in ganz analoger Weise dargestellt wie die Chlorverbindung und besitzt auch ähnliche Eigenschaften.

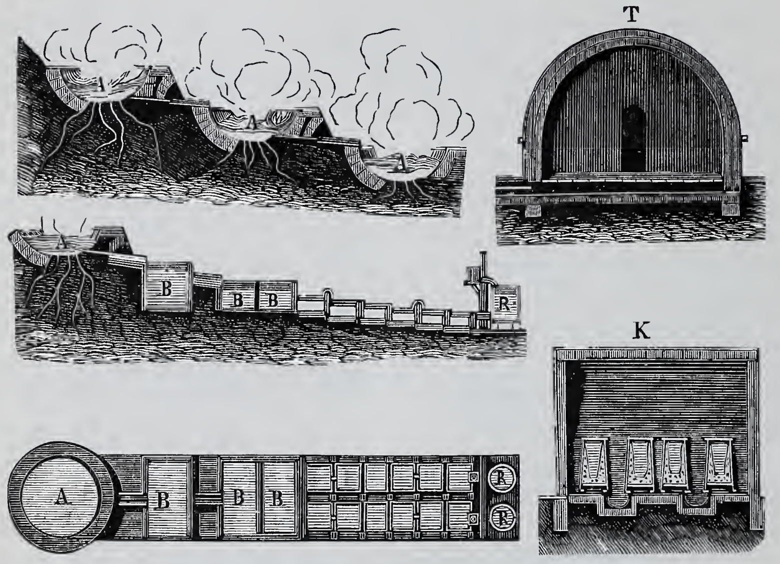
Bortrioxyd $B_2 O_3$ und Orthoborsäure $H_3 BO_3$.

Das Bortrioxyd findet sich als solches in der Natur nicht vor, wohl aber in Form seiner Verbindung mit Wasser, der Borsäure. Diese ist in den Dämpfen enthalten, welche an verschiedenen Orten in Toscana aus Erdspalten ausströmen. Solche Dampfquellen, Suffioni, finden sich in Monte Rotondo, Sasso, Lardarello, Siena vor. An diesen Orten findet man auch neben freier Borsäure (Sassolin) die bereits genannten borsauren Salze. Die Temperatur der Suffioni bewegt sich in der Nähe von 100° C.

Behufs Gewinnung der Borsäure werden die Dampfquellen, wie aus Figur 135 ersichtlich, mit Mauerwerk in Form runder Bassins umgeben und das Wasser benachbarter süßer Quellen eingeleitet. Dieses erwärmt sich durch den aus dem Erdinnern ausströmenden Wasserdampf, die Borsäure sammelt sich darin an und indem das Wasser verdampft, steigert sich die

Concentration der so erhaltenen Borsäurelösung. Man läßt in diesen »Lagunen« A den Borsäuregehalt nicht über 1 Procent zunehmen. Solche Bassins liegen immer mehrere terrassenförmig übereinander. Die in der höchsten Lagune enthaltene Lösung wird nach 24 Stunden in die nächst tiefere abgelassen; von da in eine dritte, vierte u. s. f., um schließlich in dem großen Reservoir B sich zu klären und in Bleipfannen eingedampft zu werden. Zur Heizung werden die Suffioni selbst benützt. Nach hinreichender Concentration wird die Flüssigkeit in mit Blei ausgeschlagenen hölzernen Kufen der Krystallisation überlassen. Diese Krystallisirgefäße stehen, um nur lang-

Fig. 135.



sam auszukühlen und dabei größere Krystallschuppen der Borsäure zu liefern, in einer Kammer K. Diese rohe Borsäure enthält als Verunreinigung Amoniumsulfat, Magnesiumsulfat und Gyps bis zu 20 Procent. Die Mutterlauge wird wieder in die Bleipfannen zurückgeleitet und dort von neuem eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle werden in der Trockenkammer T, welche durch natürlichen Dampf geheizt ist, entwässert.

Aus der Thatsache, daß die Suffioni neben Borsäure immer auch beträchtliche Mengen von Ammoniak führen, wird geschlossen, daß die Säure durch Einwirkung von Wasserdampf aus im Innern der Erde befindlichem Borstickstoff entsteht; denn man weiß, daß diese Verbindung durch Wasser thatsächlich in Borsäure und Ammoniak umgewandelt wird.

$$BN + 3\,H_2\,O = H_3\,BO_3 + NH_3.$$

Indes ist auch nicht ausgeschlossen, daß die Borsäure ihre Entstehung dem Schwefelbor verdankt, von welchem bekannt ist, daß er durch Wasser im Sinne folgender Gleichung zersetzt wird:

$$B_2 S_3 + 6 H_2 O = 2 H_3 BO_3 + 3 H_2 S.$$

Dafür würde der in den Suffioni reichlich vorgefundene Schwefelwasserstoff sprechen. Vielleicht sind beide Hypothesen berechtigt.

Die in der beschriebenen Weise in Siena allein gewonnene Menge von Borsäure beträgt jährlich $1^1/_3$ Million Kilogramm. Sie wird hauptsächlich zu der in Italien, Frankreich und England betriebenen Fabrikation des Borax verwendet.

Die durch Umkrystallisiren gereinigte oder auch aus verdünnteren heißen Lösungen ihrer Alkalisalze durch Zusatz von Salzsäure ausgeschiedene Borsäure erscheint in Form schuppiger, durchscheinender, sich fettig anfühlender, tricliner Blättchen. Sie ist in heißem Wasser bei weitem leichter löslich wie in kaltem. Ein Theil Borsäure bedarf in der Kochhitze bloß 3 Theile, bei gewöhnlicher Temperatur 25 Theile Wasser zur Lösung. Sie ist eine sehr schwache Säure. Ihre kalte Lösung färbt blaues Lackmuspapier, gerade so wie die wässerigen Lösungen der Kohlensäure, bloß weinroth, während starke Säuren eine zwiebelrothe Färbung hervorrufen. Mit Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig.

Zur Erkennung der Borsäure dienen hauptsächlich zwei ihrer Eigenschaften. Wird eine Substanz, die Borsäure enthält, nach Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure mit Alkohol übergossen und dieser entzündet, so brennt er mit schön grüngesäumter Flamme. Gelbes Curcumapapier mit einer, freie Borsäure enthaltenden Flüssigkeit befeuchtet und getrocknet, erscheint rothbraun gefärbt; beim Betupfen mit Kalilauge wird es dunkelblauschwarz. Die Curcumareaction der Borsäure kann mit jener Bräunung des Curcumafarbstoffes, welche durch starke Basen hervorgerufen wird, nicht verwechselt werden; theils weil jene in saurer Flüssigkeit eintritt, theils wegen der bei nachfolgender Einwirkung von Alkali eintretender Bläuung, welche für die Borsäure so charakteristisch ist.

Wird Borsäure längere Zeit auf 100° erhitzt, so verwandelt sie sich in die Metaborsäure HBO_2. Bei 140° geht sie in die Pyroborsäure $H_2 B_4 O_7$ oder Tetraborsäure über, eine spröde glasige Masse. Beim Glühen endlich entsteht ihr Anhydrid $B_2 O_3$ in Form eines zähen, beim Erkalten glasartig erstarrenden Schmelzflusses, der bei Weißglut flüchtig ist. Schmelzendes Bortrioxyd vermag ebenso wie Borax viele Metalloxyde zu Boraten aufzulösen, welche nach dem Erkalten als durchsichtige Gläser von mitunter charakteristischer Färbung erhalten werden. Diese Färbungen werden in der qualitativen Analyse zur Erkennung einiger Metalle verwendet. So färbt sich eine, an einen Platindraht angeschmolzene Boraxperle blaugrün beim Erhitzen mit einer kupferhältigen, smaragdgrün mit einer chromhältigen, amethystfarbig mit einer manganhältigen Substanz.

Anwendung der Borsäure. Diese Verbindung dient außer zur Fabrikation des Borax zur Herstellung von Porzellanglasuren, in Form einer wässerigen Lösung zum Tränken der Dochte der Stearin- und Paraffinkerzen, zum Färben von Gold, zum Anätzen von Eisen und Stahl behufs Decoration, zur Herstellung von Flintglas und künstlichen Edelsteinen, als fäulnißwidrige Substanz zur Conservirung von Fleisch.

In Form des borsauren Chroms kommt es als nichtgiftiger Ersatz des Schweinfurtergrüns unter dem Namen Smaragdgrün oder Pannetier's Grün in den Handel.

Bor und Schwefel

verbinden sich nur in einem Verhältnisse mit einander zu Bortrisulfid B_2S_3, welches durch Erhitzen von freiem Bor mit Schwefel oder durch Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über ein inniges Gemenge von Bortrioxyd und Kienruß erhalten wird.

$$3\,CS_2 + 3\,C + 2\,BO_3 = 6\,CO + 2\,B_2S_3.$$

Es ist eine weiße Masse, die sowohl amorph als auch im krystallinischen Zustande erhalten werden kann, in einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre flüchtig, von stechendem Geruche und unter der Einwirkung von Wasser in Borsäure und Schwefelwasserstoff übergehend.

Borstickstoff BN

ist bereits erwähnt worden als eine Verbindung, welche direct aus ihren Elementen entsteht. Amorphes Bor kann durch Ueberleiten von Stickstoff in der Weißglühhitze in Borstickstoff übergeführt werden. Am einfachsten aber ist er durch Glühen eines innigen Gemenges von Borax und Salmiak zu gewinnen.

$$Na_2B_4O_7 + 4\,NH_4Cl = 4\,BN + 2\,NaCl + 2\,HCl + 7\,H_2O.$$

Es bildet ein voluminöses, weißes, amorphes Pulver, das sich fettig anfühlt. Durch Wasser wird es in Borsäure und Ammoniak übergeführt.

Die Elemente der Silicium- oder Kohlenstoff-Gruppe.

Die nichtmetallischen Elemente dieser Gruppe sind Silicium und Kohlenstoff. Ihnen schließen sich unter den Metallen Titan, Circonium, Zinn, Blei und Thorium an. Sämmtliche Glieder dieser Gruppe sind vierwertig. Namentlich Silicium und Kohlenstoff stehen sich sehr nahe. Ihre Atomgewichtsdifferenz beträgt 16, und wir wissen bereits, daß Elemente, welche diesen Unterschied in den Atomgewichten zeigen, sich ähnlich verhalten.

Kohlenstoff und Silicium kommen in mehreren allotropen Modificationen, im amorphen und im krystallisirten Zustande vor. Keines von beiden konnte,

selbst nicht durch die höchsten uns erreichbaren Hitzegrade in den Gaszustand übergeführt werden.

Ihre Verbindungen zeigen eine sehr weit gehende Analogie in ihrer Zusammensetzung, mitunter allerdings in ihrem physikalischen Verhalten große Unterschiede. Dem Grubengas CH_4 entspricht der Siliciumwasserstoff SiH_4, dem Kohlenstofftetrachlorid CCl_4, das Siliciumtetrachlorid $SiCl_4$, dem Perchloräthan C_2Cl_6 das Siliciumtrichlorid Si_2Cl_6, dem Chloroform $CHCl_3$, das Silicochloroform $SiHCl_3$. Aehnlich sind die Brom- und Jodverbindungen, einerseits des Kohlenstoffes, anderseits des Siliciums zusammengesetzt.

Eine dem Kohlenoxyd CO entsprechende Siliciumverbindung ist bis jetzt zwar noch nicht aufgefunden worden, wohl aber ist dem Kohlendioxyd CO_2 bis zu einem gewissen Grade das Siliciumdioxyd SiO_3 vergleichbar. Beide Verbindungen dürfen als Anhydride, die eine der Orthokohlensäure, $C(OH)_4$, die andere der Orthokieselsäure $Si(OH)_4$ betrachtet werden, welche zwar nicht im freien Zustande, aber doch in Form von Verbindungen bekannt sind, in denen die 4 Wasserstoffatome der Orthosäure durch einwertige Radicale, z. B. C_2H_5 Aethyl, ersetzt sind. Diese Körper sind: $C(OC_2H_5)_4$ Orthokohlensäureäthyläther und $Si(OC_2H_5)_4$ Orthokieselsäureäthyläther. Indem die Orthokohlensäure 1 Molecül Wasser verliert, geht sie in die Metakohlensäure H_2CO_3 über, als deren Salze die gewöhnlichen Carbonate anzusehen sind. Mit der Metakohlensäure correspondirt die Metakieselsäure H_2SiO_3, deren Salze im Mineralreiche häufig angetroffen werden. Ersetzt man in der Metakohlensäure 1 Hydroxyl durch Wasserstoff, so gelangt man zur Ameisensäure H_2CO_2, welche in der Silicoameisensäure H_2SiO_2 ihr Gegenstück findet.

Der Vergleich der Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen braucht kaum weiter geführt zu werden um zur Ueberzeugung zu gelangen, daß wir es hier mit zwei chemisch sehr ähnlichen Elementen zu thun haben. Allerdings darf nicht verschwiegen werden, daß einzelne der oben angeführten analog zusammengesetzten Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen in ihrem physikalischen Verhalten sehr weit auseinandergehen. Physikalisch genommen lassen sich beispielsweise kaum zwei verschiedenartigere Substanzen denken, als Kohlendioxyd und Siliciumdioxyd. Das eine ein leicht coërcibles Gas, das andere eine feste, sogar erst in der Knallgashitze schmelzbare Verbindung, deren Dampf herzustellen bisher nicht gelungen ist, jenes in dem Maße leicht veränderlich, daß die Pflanze imstande ist, dasselbe mit Hilfe gleichzeitig aufgenommenen Wassers in all die zahllosen Kohlenstoffverbindungen umzuwandeln, die uns die Pflanzenchemie bisher kennen gelehrt hat, von denen nicht wenige auch künstlich direct aus dem Kohlendioxyd dargestellt werden konnten — dieses, das Siliciumdioxyd, eine ungemein beständige Verbindung, welche man nur durch die kräftigsten Agentien in andere Siliciumverbindungen überzuführen vermag.

Endlich ist noch auf einen Berührungspunkt in der Chemie des Kohlenstoffes und des Siliciums hinzuweisen. Die Zahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen zählt bereits nach vielen Tausenden und noch größer ist gewiß die Zahl solcher Verbindungen des Kohlenstoffes, die sich einer eingehenden Untersuchung bis jetzt entzogen haben. Es gibt nur noch ein Element, das eine ähnliche Mannigfaltigkeit in seinen Verbindungen aufzuweisen hat wie der Kohlenstoff, und das ist das Silicium. Die meisten Verbindungen des Mineralreiches sind Siliciumverbindungen. Mit Recht ist behauptet worden, das Silicium spiele im Reiche der Gesteine dieselbe Rolle, wie der Kohlenstoff in dem der organischen Körper.

Die Chemie des Kohlenstoffes hat im Laufe der Jahre einen solchen Umfang genommen, und die Kenntniß der durch sie zutage geförderten Thatsachen ist für viele Industriezweige von so einschneidender Wichtigkeit, daß es gerechtfertigt erscheint, wenn der zweite Theil dieses Werkes sich ausschließlich mit diesem Gegenstande beschäftigen wird. Wir besprechen daher hier bloß den freien Kohlenstoff und seine einfachsten Verbindungen, die in der unbelebten Welt häufig auftreten; alle übrigen, gewöhnlich als organisch bezeichneten Verbindungen der »organischen Chemie« vorbehaltend.

Kohlenstoff.

Atomgewicht = 12, Moleculargewicht unbekannt, Symbol C, Wertigkeit = 2, 4.

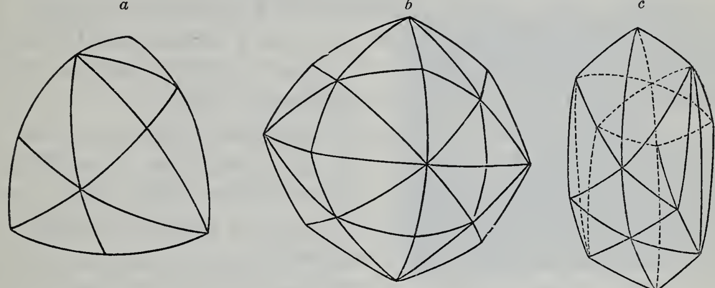
Vorkommen, Eigenschaften und Verwendung. Was man im gewöhnlichen Leben als Kohle ansieht, sei es Steinkohle, Braunkohle, Holzkohle, Ruß u. dgl., ist weit davon entfernt, reiner Kohlenstoff zu sein. Alle diese Substanzen enthalten, abgesehen von der Asche, die sie beim Verbrennen zurücklassen, neben Kohlenstoff mehr oder weniger beträchtliche Mengen von Sauerstoff, Wasserstoff, theilweise auch Stickstoff und Schwefel in Form von Verbindungen des Kohlenstoffes, über deren Natur bis nun nichts bekannt ist.

Man findet den reinen Kohlenstoff in der Natur in zwei krystallisirten allotropen Modificationen, als Diamant und als Graphit.

Der Diamant krystallisirt im regulären System. Seine Krystalle, meist Hexakistetraëder (Fig. 136 a) und Hexakisoctaëder (Fig. 136 b u. c) sowie andere verwickeltere Formen des regulären Systems, zeigen oft gekrümmte Flächen, wie sie in der Zeichnung dargestellt sind. Wiewohl der Diamant seit undenklichen Zeiten bekannt ist, wurde seine wahre Natur doch erst verhältnißmäßig spät enthüllt. Man hielt ihn früher für unzerstörbar, worauf sein griechischer Name Adamas hinweist, und sah ihn bis

ins XVIII. Jahrhundert für eine Abart des Bergkrystalls an. Indes war schon gegen Ende des XVII. Jahrhunderts auf Veranlassung Kosmos III., Großherzogs von Toscana, von Averami und Targioni festgestellt worden, daß er im Brennpunkte eines großen Hohlspiegels vermittelst der strahlenden Sonnenwärme verflüchtigt wird. Fast 100 Jahre später wurde beobachtet, daß diese Verflüchtigung nur bei Zutritt von Luft stattfindet, und erst 1773 gelang es Lavoisier im Vereine mit Macquer, Cadet, Brisson und Baumé die Bildung von Kohlensäure durch Erhitzen eines in einer Sauerstoffatmosphäre über Quecksilber befindlichen Diamants vermittelst eines Brennspiegels nachzuweisen. Damit war die Verflüchtigung desselben als ein Verbrennungsproceß und der Diamant als eine kohlenstoffhältige Substanz erkannt. Durch quantitative Versuche wurde festgestellt, daß derselbe durch Verbrennung im überschüssigen Sauerstoff ausschließlich Kohlensäure liefert, deren Gewicht der Summe der Gewichte des verbrannten

Fig. 136.



Diamants und verbrauchten Sauerstoffes gleich ist, und daß die Menge des entstandenen Kohlendioxydes dieselbe ist wie die aus einem gleichen Gewichte Kohle entstandene, so daß angenommen werden mußte, man habe es hier mit reinem Kohlenstoffe zu thun. Die Brennbarkeit des Diamants war aus theoretischen Gründen bereits von Newton vermuthet worden. Er wies darauf hin, daß alle Substanzen von hohem Lichtbrechungsvermögen verbrennlich seien; da auch der Diamant das Licht stark breche, sei für ihn dieselbe Eigenschaft zu vermuthen. Die ersten Diamanten wurden aus Ostindien nach Europa gebracht. Von dort her stammt auch der größte bisher bekannte, der Koh-i-nur. Die ostindischen Gruben liefern jetzt keine nennenswerte Ausbeute mehr. An ihre Stelle sind die Diamantfelder Brasiliens und des Caplandes getreten. Weniger reichlich werden Diamanten in Borneo, Neusüdwales, Bahia, Californien und im Ural gefunden. Er ist meist farblos, seltener grau, braun, gelb, roth, blau und schwarz. Das specifische Gewicht schwankt zwischen 3·5 bis 3·6. Unreiner Diamant, in porösen, derben, bis 1 Kilogramm schweren Stücken vorkommend, wird als Carbonado zum Steinschleifen verwendet, ebenso wie die Diamantabfälle und kleinere Steine, welche als Pulver unter dem Namen von Diamantbort zum Schleifen der

reinen Diamanten und in Form von Splittern als Schreibdiamant benützt werden. Zum Glasschneiden sind sie nicht zu gebrauchen, da hierzu das Vorhandensein einer natürlichen abgerundeten Krystallkante unbedingt nothwendig ist. Als Edelstein steht der Diamant um so höher im Werte, je reiner er ist, d. h. je weniger trübe oder gefärbte Stellen er enthält. Den ersten Rang, in Bezug auf diese Eigenschaft, nimmt der im Besitze der französischen Republik befindliche Pitt oder Regent ein, welcher $36^1/_4$ Karat*) wägt und einen Wert von $1^1/_2$ Millionen Gulden besitzt. Der größte Diamant ist wohl der im Besitze des Nizams von Hyderabad befindliche, von 277 Karat Schwere. Ihm folgen in der Größe der an der Spitze des russischen Scepters befindliche von $194^1/_4$ und der gelbe Toscanadiamant des Kaisers von Oesterreich von $139^1/_2$ Karat Gewicht. Der Südstern, in Brasilien gefunden, wiegt 127 Karat; durch das Schneiden hat er die Hälfte seines ursprünglichen Gewichtes verloren. Der berühmte Koh-i-nur ist 106 Karat schwer, nachdem er wegen mangelhaften Schliffes zum zweiten Male geschliffen wurde. Dabei büßte er von dem Gewichte, welches er nach dem ersten Schliffe besaß, 80 Karat ein. Ein Diamant, der sich im Besitze des Großmoguls befunden haben soll, hat angeblich vor dem Schneiden 900 Karat gewogen, in geschliffenem Zustande 279·6.

Die Diamanten werden in der Brillantform (Fig. 137 a) oder in der Rosettenform (b) geschliffen; erstere ist die geschätztere. Der Brillant hat die Form einer Pyramide, welcher mit der breiten Fläche eine stark abgestutzte zweite Pyramide aufgesetzt ist; er ist oben durch eine größere Fläche, die sogenannte Tafel, und seitlich durch dreiseitige und rhombische begrenzt. Er wird immer à jour gefaßt, d. h. so, daß er oben und unten frei bleibt und nur in der Mitte von der Fassung gehalten wird. Die Rosette ist unten flach und seitlich von zwei Facettenzonen begrenzt, von denen die obere eine sechsseitige, die Rosette abschließende Pyramide bildet. Der Wert der Diamanten hängt, abgesehen von der Vollendung des Schliffes hauptsächlich vom »Wasser«, d. i. dem Grade der Durchsichtigkeit, und dem »Feuer«, d. i. ihrem Farbenspiele, ab. 1 Karat wird im Durchschnitte auf 120 fl., ein zweikarätiger Diamant auf das Vierfache, ein zehnkarätiger auf das 10×10fache geschätzt. Der Wert steigt demnach im quadratischen Verhältnisse mit dem Gewichte. Bei sehr großen Diamanten nimmt er übrigens in noch viel stärkerem Verhältnisse zu.

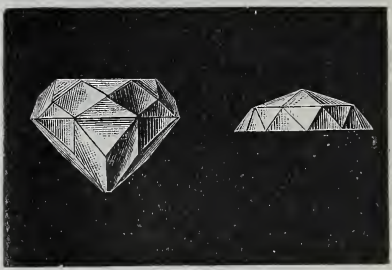
Der Graphit, die zweite allotrope Modification des Kohlenstoffes, kommt in größeren Mengen bei Borowdale in England und bei Passau, überdies in Böhmen, Mähren, Niederösterreich und Steiermark vor, ferner in Neubraunschweig, Grönland, Californien. Man findet ihn in blätterigen Massen, wohl auch derb, seltener in kleinen sechsseitigen Tafeln. Er ist eisengrau gefärbt, besitzt ein specifisches Gewicht von 2·01 bis 2·58, fühlt sich fettig an und

*) 1 Karat = 0·2054 Gramm.

färbt stark ab. Er ist bald mehr, bald weniger mit anderen Mineralien verunreinigt. Im Gegensatze zum Diamant ist er ein ziemlich guter Leiter für Elektricität.

Graphit erhält man auch, wenn man graues Roheisen in Salzsäure löst und das schwarze Pulver, das zurückbleibt, nacheinander mit Wasser, Kalilauge und Alkohol wäscht. Offenbar nimmt das Eisen in geschmolzenem Zustande aus der Kohle, vermittelst welcher die Eisenerze reducirt werden, Kohlenstoff auf und läßt ihn während des Erstarrens zum Theile auskrystallisiren. Ein anderer Theil bleibt an Eisen gebunden und ertheilt dem Roheisen die specifischen Eigenschaften der Leichtschmelzbarkeit und Sprödigkeit. Man kann demnach gewöhnliche Kohle durch Schmelzen mit kohlenstoffarmem Eisen in Graphit umwandeln. Wenn man Diamant bei Ausschluß der Luft sehr hohen Hitzegraden aussetzt, so bläht er sich auf und wird schwarz; der so veränderte Diamant ist zu Graphit geworden.

Fig. 137.



Die umgekehrte Umwandlung von Graphit zu Diamant hat sich bisher nicht bewerkstelligen lassen.

Der Graphit wird vielfach in den Gewerben verwendet: in der Bleistiftfabrikation, zur Herstellung von Schmelztiegeln, die aus einer Masse von Thon und Graphit bestehen (sogenannte Passauer Tiegel), in der Galvanoplastik, um nicht leitende Materialien mit einem, den elektrischen Strom leitenden Ueberzuge zu versehen, in der Schießpulverfabrikation zum Glätten des Pulvers, als Schutz gegen den Rost des Eisens, als Schmiermittel für Axenlager u. dgl. m.

Der amorphe Kohlenstoff scheidet sich bei unvollkommener Verbrennung von Kohlenwasserstoffen und anderer organischer Verbindungen als Ruß ab und entsteht auch als Zersetzungsproduct vieler derselben beim Glühen unter Abschluß der Luft. Um ihn vollkommen rein zu gewinnen, geht man von Kienruß aus, der immer noch geringe Mengen von Verbindungen des Kohlenstoffes mit Wasserstoff und Sauerstoff enthält, die durch Glühen des Rußes im Chlorstrome unter Abscheidung von Kohle zerstört werden. Der so dargestellte Kohlenstoff bildet ein feines, schwarzes, abfärbendes Pulver und ist vollkommen unschmelzbar. In dichterer Form kann man amorphe Kohle durch heftiges Glühen aschefreier organischer Substanzen bei Ausschluß der Luft gewinnen. Am bequemsten läßt sich dazu der Zucker verwenden. Die Zuckerkohle stellt eine glänzend schwarze, poröse Masse dar. Leitet man einen gas- oder dampfförmigen Kohlenwasserstoff durch ein stark glühendes Rohr, so erfährt derselbe theilweise Zersetzung zu Wasserstoff und Kohle, die sich an die Wandungen der Röhre als harte

Kruste ansetzt. Die Gas- oder Retortenkohle, welche bei der Leuchtgasfabrikation sich in den Gasretorten bildet, verdankt ihre Entstehung der Einwirkung der überhitzten Retortenwände auf die aus den Steinkohlen beim Erhitzen entstehenden Kohlenwasserstoffe. Diese amorphe Kohle dient zur Herstellung von Kohleplatten für galvanische Batterien und von Kohlestäben für elektrische Lampen.

Wird eine organische Substanz, welche mineralische Bestandtheile enthält, dem Verkohlungsprocesse unterworfen, so wird eine Kohle gewonnen, in welcher diese Beimengungen verbleiben, um beim Verbrennen derselben als Asche aufzutreten. Solche Kohle, und dahin gehört die Holzkohle, kann schon aus diesem Grunde nicht als reiner Kohlenstoff angesehen werden. Ueberdies enthält die Holzkohle — allerdings nicht beträchtliche — Mengen von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff und Sauerstoff, um so weniger, je höher die Temperatur war, bei der sie entstanden ist. Die Holzkohle wurde früher ausschließlich in den Kohlenmeilern gewonnen. Das sind Haufen von Holzscheiten, welche so angeordnet werden, daß Canäle der Luft eine, wenn auch beschränkte Circulation gestatten, außen mit einer Schichte Erde überdeckt. Indem diese Meiler entzündet werden und das Eintreten von Luft in passender Weise regulirt wird, verbrennt ein Theil des Holzes, während der andere bloß verkohlt. Nach der Lage der Scheite werden stehende und liegende Meiler unterschieden. Beim Verkohlen des Holzes entstehen neben Wasserdampf und Kohlenoxyden eine Menge flüchtiger Producte, theilweise von ähnlicher Zusammensetzung wie das Leuchtgas, theilweise aus Holzgeist oder Methylalkohol CH_3OH, Essigsäure $C_2H_4O_2$, Aceton C_3H_6O und dem sogenannten Holztheer bestehend. Diese wertvollen Producte gehen bei der Meilerköhlerei vollständig verloren. In neuerer Zeit verbindet man daher die Erzeugung von Holzkohle mit der Gewinnung dieser Producte, indem man das Holz durch Erhitzen in eisernen Retorten der sogenannten trockenen Destillation unterwirft. Die entweichenden brennbaren Gase werden unter die Retorten geleitet und daselbst verbrannt. Die condensirbaren Producte scheiden sich in zwei Schichten, eine wässerige und eine theerige. Die theerige Schichte für sich destillirt, liefert das Creosot und einen pechigen Rückstand, aus welchem sich Paraffin gewinnen läßt. Indem man das wässerige Destillat bis zur alkalischen Reaction mit gelöschtem Kalk versetzt und abermals destillirt, erhält man im Rückstande holzessigsauren Kalk (Rothsalz) und — mit Wasser gemischt — als flüchtigen Antheil, ein Gemenge von Holzgeist und Aceton, über deren Reindarstellung in dem betreffenden Capitel noch gesprochen werden soll.

Die Holzkohle ist je nach der Art des Holzes verschieden dicht. Die Kohle von Buchen, Fichten, Linden, Buchsbaum werden zu den verschiedensten gewerblichen Zwecken verwendet: zu Heizzwecken, zur Bereitung des Schießpulvers, als Mittel, um Flüssigkeiten von färbenden und übelriechenden Beimengungen zu befreien, in der Metallurgie zur Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen u. dgl. m.

Die Fähigkeit der Holzkohle, sowie auch anderer Kohlearten, zu entfärben und zu desodorisiren, beruht auf ihrer ungemein großen Porosität und ihrem Vermögen, viele Substanzen an ihrer Oberfläche festzuhalten. Diese Oberflächenanziehung der Kohle macht sich nicht bloß gelösten Körpern gegenüber geltend, sondern befähigt die Kohle, auch Gase in ihren Poren zu verdichten.

Läßt man ein Stückchen Kohle, welches ausgeglüht und unter Quecksilber erkaltet ist, in eine Röhre aufsteigen, welche über Quecksilber Ammoniakgas, Sauerstoff oder Schwefeldioxyd enthält, so bemerkt man eine rasche Volumabnahme der Gase. Kohle vermag von denselben ihr mehrhundertfaches Volum aufzunehmen. Die bekannten fäulnißwidrigen Eigenschaften der Kohle beruhen hauptsächlich auf der kräftigen Oxydationswirkung, die der in ihr verdichtete Sauerstoff ausübt.

Zu Entfärbungszwecken eignet sich die durch Verkohlung thierischer Materien (wie Blut, Knochen, Lederabfälle u. s. w.) gewonnene Kohle, die sogenannte Thierkohle, besser als die Holzkohle. In der Zuckerfabrikation beispielsweise wird zur Entfärbung des Rübensaftes ausschließlich Knochenkohle (Spodium) verwendet, die man durch Erhitzen von Knochen bei Luftabschluß und Extrahiren des Rückstandes mit Salzsäure, wobei die Kohle ungelöst zurückbleibt, erhält.

Die in der Natur vorfindliche Steinkohle und Braunkohle scheinen im Laufe einer sehr langen Zeit aus Pflanzen- und Thierresten früherer Epochen in ähnlicher Weise durch einen Verwesungsproceß entstanden zu sein, wie Holz- und Thierkohle in rascher Weise durch trockene Destillation unter unseren Augen gebildet werden können. Den gasförmigen Producten, welche dabei auftreten, entspricht das Grubengas, welches ein steter Begleiter der Steinkohle ist und wohl auch, durch natürliche unterirdische Canäle weitergeleitet, an Orten auftreten kann, die von Steinkohlenlagern weit entfernt sind. Das Erdöl oder Petroleum entspricht den condensirbaren Destillaten, und im Erdwachs sehen wir das Seitenstück zum Paraffin des Holztheers.

Die fossile Kohle (Steinkohle) selbst wird, abgesehen von ihrem Aschegehalt, von sehr verschiedenem Kohlenstoffreichthume angetroffen. Die kohlenstoffreichste, mit 98 bis 99 Procent Kohlenstoff, ist der Anthracit; ihm zunächst steht die Glanzkohle mit einem Kohlenstoffgehalte von 70 bis 90 Procent, während die Braunkohle, jüngeren Ursprungs, und der Torf, der sich aus Pflanzenresten jetzt noch bildet, relativ geringeren Kohlenstoffgehalt aufweisen.

Von dem Kohlenstoffgehalte ist der Heizwert der Kohle abhängig. Kennt man den Gehalt einer Kohle oder irgend eines anderen Brennmaterials an Wasserstoff und Kohlenstoff, so läßt sich daraus in annähernder Weise jene Wärmemenge bestimmen, welche beim Verbrennen von einem Gewichtstheile des Brennstoffes producirt wird. Man weiß, daß 1 Gewichtstheil

Kohlenstoff, verbrannt, imstande ist, 8000 Gewichtstheile Wasser durch die während der Verbrennung auftretende Wärme von 0° auf 1° zu erwärmen. Der Wärmeeffect von einem Theile reinen Kohlenstoffes beträgt 8000 Calorien. Der Wärmeeffect von einem Theile Wasserstoff beträgt somit 34.500 Calorien. Ist das Brennmaterial sauerstoffhältig, so wird, der Zusammensetzung des Wassers entsprechend, eine Wasserstoffmenge, welche dem achten Theile des vorhandenen Sauerstoffgehaltes gleich ist, die zu ihrer Umwandlung in Wasser nothwendige Sauerstoffmenge bereits im Brennstoffe selbst vorfinden, und zwar in gebundenem Zustande, und die Bildung von Wasser, welche auf Kosten dieses Sauerstoffes erfolgt, wird keine Wärmeproduction zur Folge haben. Denn gerade so viel Wärme als durch die Verbindung dieses Sauerstoffes mit dem achten Theile seines Gewichtes an Wasserstoff hervorgebracht würde, müßte aufgewendet werden, um ihn aus der Verbindung — welche immer sie auch sei — in der ihn der Brennstoff enthält, abzuscheiden. Bedeutet demnach C den Kohlenstoffgehalt, H den Wasserstoffgehalt und O den Sauerstoffgehalt in Procenten, so ergibt sich als Ausdruck für den Wärmeeffect von 100 Gewichtstheilen Brennmaterial:

$$8000 \times C + 34.500 \times H - \tfrac{1}{8}\, O \times 34.500,$$

und der Wärmeeffect eines Gewichtstheiles ist der hundertste Theil des eben gegebenen Wertes. Dividirt man diesen Wärmeeffect für einen Gewichtstheil Brennstoff durch 637, so erhält man den theoretischen Verdampfungseffect, d. h. die Gewichtsmenge Wassers von 0°, welche durch 1 Gewichtstheil Brennstoff in Dampf von 100° umgewandelt wird. Dabei ist vorausgesetzt, daß der Kohlenstoff zu seiner höchsten Oxydationsstufe, dem Kohlendioxyd, verbrennt.

Diese auf theoretischem Wege gefundenen Werte haben für die Praxis eine geringere Bedeutung, als die durch directe Verdampfungsversuche im Dampfkessel erlangten. Denn sie sind nur unter der Voraussetzung richtig, daß die Feuerungsanlage eine vollkommen ideale sei, und daß keine Wärmeverluste infolge Ableitung durch das Mauerwerk, durch die noch heiß bei den Essen entweichende Feuerluft u. dgl. eintreten. Bei den directen Verdampfungsversuchen hingegen wird der Effect gerade unter den Umständen gemessen, unter denen die Kohle beim wirklichen Betriebe in Verwendung kommt. Man beginnt den Versuch damit, daß man die Höhe des Wasserstandes im Reservoir für das Kesselspeisewasser genau notirt, hierauf den Kessel 12 Stunden lang mit genau gewogener Kohle heizt und schließlich abermals den Wasserstand notirt; daraus berechnet man das Volum des verdampften Wassers in Litern oder, was annähernd dasselbe ist, sein Gewicht in Kilogrammen. Dividirt man die Wassermenge durch die Kohlenmenge, so erhält man die Menge Wassers, welche durch 1 Kilogramm Kohle in Dampf verwandelt wird. Als Durchschnittswert für den Verdampfungseffect nimmt

man die Zahl 8 an, d. h. mit einem Kilogramm Kohle kann man 8 Liter Wasser in Dampf verwandeln.

Von den Verbindungen des Kohlenstoffes sollen hier bloß eine seiner Wasserstoffverbindungen, CH_4, das Grubengas, die entsprechende Chlorverbindung CCl_4, das Kohlenoxyd, CO, seine Chlorverbindung, $COCl_2$, das Kohlendioxyd, CO_2 und die entsprechende Schwefelverbindung, CS_2 besprochen werden.

Das Grubengas CH_4.

(Sumpfgas, Methan.)

Volumgewicht = 8, Moleculargewicht = 16.

Vorkommen. Das Gas hat einen seiner Namen von Methana auf der Balkanhalbinsel, wo es dem Boden in fast reinem Zustande entströmt. Das heilige Feuer von Baku wird durch brennendes Grubengas gebildet, dem etwas Stickstoff, Kohlensäure und Petroleumdämpfe beigemengt sind. Das in den Steinkohlenflötzen vorkommende Grubengas besteht der Hauptsache nach aus CH_4 und enthält wechselnde Mengen Stickstoff und Kohlendioxyd. Wird beim Steinkohlenbergbau ein mit Grubengas gefüllter Hohlraum eröffnet, so ergießt sich dasselbe in die Gruben, mischt sich dort mit atmosphärischer Luft und es entsteht ein explosives Gasgemenge, die schlagenden Wetter, die den Grubenarbeitern so gefährlich sind. Die Gasblasen, welche man in Sümpfen aufsteigen sieht, bestehen vorwiegend aus derselben Verbindung. Ueberall, wo das Grubengas in der Natur vorkommt, läßt sich die Gegenwart von in fauliger Zersetzung oder Verwesung begriffenen organischen Substanzen nachweisen. Außerdem bildet es sich neben anderen Kohlenwasserstoffen auch bei der trockenen Destillation von an und für sich nicht flüchtigen, wasserstoffhältigen Kohlenstoffverbindungen: des Holzes, des Zuckers, der Steinkohle; allerdings entstehen dabei auch eine große Anzahl anderer Producte.

Eigenschaften. Das Methan ist ein farbloses, sehr schwer coërcibles Gas, mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme brennbar, geruch- und geschmacklos, in Wasser sehr schwer löslich und nicht eigentlich giftig. Thiere kommen darin um, aber nur infolge von Erstickung. Es ist eine äußerst beständige Verbindung und wird nur durch hohe Temperaturen theilweise in Kohlenstoff und Wasserstoff, theilweise in andere wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe: Aethan, C_2H_6, Aethylen, C_2H_4, Acetylen, C_2H_2, zerlegt. Bei der vollständigen Verbrennung liefert es Kohlendioxyd und Wasser nach der Gleichung:

$$CH_4 + 2\ O_2 = CO_2 + 2\ H_2O.$$

Aus der gebildeten Menge Kohlendioxyd und Wasser läßt sich das Grubengas durch Verpuffung mit Sauerstoff eudiometrisch bestimmen. Chlor greift das Grubengas im Dunkeln nicht an, dagegen bildet es im Lichte, je nach

seiner Menge und nach der Dauer der Einwirkung, eine der folgenden Verbindungen: CH_3Cl, Methylchlorid, CH_2Cl_2, Methylenchlorid, $CHCl_3$, Chloroform, CCl_4, Kohlenstofftetrachlorid. Dabei entstehen in derselben Reihenfolge 1, 2, 3, 4 Molecüle Chlorwasserstoff. Jede der chlorreicheren Verbindungen kann aus der vorhergehenden chlorärmeren durch Einwirkung des Halogens im Sonnenlichte dargestellt werden. Das Chlor ist demnach imstande, im Grubengase nacheinander für 1, 2, 3, 4 Wasserstoffatome einzutreten und sogenannte Chlorsubstitutionsproducte des Methans zu liefern.

Darstellung. Am reinsten wird das Methan aus Zinkmethyl, $Zn(CH_3)_2$ durch Einwirkung von Wasser gewonnen.

$$Zn(CH_3)_2 + 2\,H_2O = 2\,CH_4 + Zn(OH)_2.$$

Zur Darstellung im größeren Maßstabe eignet sich das essigsaure Natrium $NaC_2H_3O_2$, welches, mit Natriumhydroxyd erhitzt, Grubengas liefert.

$$NaC_2H_3O_2 + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4.$$

Kohlenstofftetrachlorid CCl_4.

Neben der bereits erwähnten Bildungsweise des Kohlenstofftetrachlorides aus Sumpfgas und Chlor, kann zu seiner Gewinnung das Verhalten des Schwefelkohlenstoffes in der Hitze gegen Chlor benützt werden.

Leitet man Chlorgas durch erhitzten Schwefelkohlenstoff und läßt das Gemenge von Schwefelkohlenstoffdampf und Chlor eine glühende Porzellanröhre passiren, so entsteht Chlorkohlenstoff und Chlorschwefel.

$$CS_2 + 3\,Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2.$$

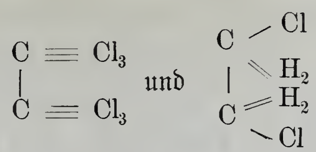
Die Dämpfe werden condensirt und das Condensationsproduct mit überschüssiger Kalilauge zusammengebracht. Diese löst den Chlorschwefel zu Chlorkalium und Schwefelverbindungen dieses Metalles und läßt den Chlorkohlenstoff als eine schwere, ölige, farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit unverändert. Er besitzt das specifische Gewicht 1·6 und siedet bei 77° C.

Chlorkohlenstoff ist ein sehr beständiger Körper. Durch glühende Röhren geleitet, zerfällt er indes in freies Chlor und Perchloräthylen C_2Cl_4.

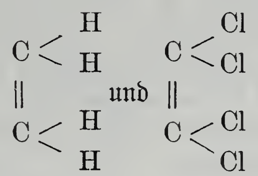
$$2\,CCl_4 = C_2Cl_4 + 2\,Cl_2.$$

Diese Zersetzung entspricht vollkommen der analogen Umwandlung des Methans, CH_4, in Aethylen C_2H_4. Das Perchloräthylen gleicht dem Aethylen auch darin, daß es so wie dieses sich sehr leicht mit 2 Atomen Chlor vereinigt. Aus Aethylen entsteht unter diesen Umständen $C_2H_4Cl_2$ Aethylendichlorid oder Dichloräthan, aus Perchloräthylen die Verbindung $C_2Cl_4Cl_2$ oder C_2Cl_6, Perchloräthan, eine feste, krystallinische, kampherartig riechende, flüchtige Substanz. In Aethylen und Perchloräthylen, deren oben gegebene Molecularformel sich durch Bestimmung der Dampfdichte hat ermitteln lassen, müssen wir um der Vierwertigkeit des Kohlenstoff-, sowie der Einwertigkeit des

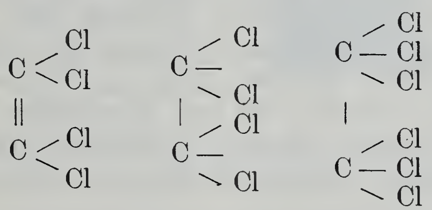
Wasserstoff- und Chloratoms zu entsprechen, die beiden Kohlenstoffatome mit einander verbunden annehmen. Dasselbe gilt von den aus ihnen darstellbaren Aethanverbindungen.



sind die Structurformeln des Perchlor- und Dichloräthans. In den vom Aethylen sich ableitenden Verbindungen nimmt man die beiden Kohlenstoffatome als mit einander durch zwei Valenzen verbunden an, was durch die Structurformeln



angedeutet werden soll. Indem nun beim Zusammentreffen mit Chlor die doppelte Kohlenverbindung in die einfache übergeht, erlangt jedes der beiden Kohlenstoffatome die Fähigkeit noch 1 Atom Chlor zu binden.



Eine solche Vereinigung von zwei Körpern zu einem dritten, ohne Bildung irgend einer anderen Verbindung, nennt man eine additionelle Vereinigung. Verbindungen, denen die Fähigkeit der additionellen Vereinigung mit anderen zukommt, werden *ungesättigte* Verbindungen genannt. In allen ungesättigten Verbindungen nimmt man das Vorhandensein mehrfacher Bindungen zwischen mehrwertigen Atomen an.

Der Uebergang vom Methan in Aethan- und Aethylenabkömmlinge zeigt uns, wie es möglich ist, von Substanzen, die im Molecül bloß ein Kohlenstoffatom enthalten, zu solchen zu gelangen, in deren Molecül zwei mit einander verbundene Kohlenstoffatome vorhanden sind. Wir werden in der organischen Chemie ganz allgemein anwendbare Methoden kennen lernen, die uns gestatten, zu Verbindungen zu gelangen, welche eine bisher nicht zu begrenzende Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molecül enthält. Auf einer derartigen Darstellung von complicirten Kohlenstoffverbindungen aus einfachen, beruht das Princip der Synthese, des künstlichen Aufbaues von Verbindungen in der organischen Chemie.

Kohlenoxyd CO.

Volumgewicht = 14, Moleculargewicht = 28, Molecularformel = CO.

Im Kohlenoxyd liegt uns die einzige Verbindung vor, in welcher der Kohlenstoff unzweifelhaft als zweiwertiges Atom fungirt. Allerdings kommen bei einer großen Anzahl von Reactionen des Kohlenoxydes immer gleichzeitig noch eine dritte und vierte Valenz des Kohlenstoffes zur Geltung; so beim Uebergange desselben in Kohlendioxyd durch weitere Verbindung mit 1 Atom Sauerstoff, in Kohlenoxychlorid $COCl_2$, auch Carbonychlorid, Phosgen genannt, durch Aufnahme von Chlor.

Vorkommen. Kohlenoxyd bildet sich überall da, wo entweder Kohlenstoff oder Kohlenstoffverbindungen bei ungenügendem Luftzutritte verbrennen, oder wenn Kohlendioxyd, das Product der vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffes, mit glühender Kohle in Berührung kommt. Es kann daher bei mangelndem Luftzuge auch in den gewöhnlichen Zimmeröfen entstehen und gibt, wenn es in die Zimmerluft gelangt, bekanntlich als »Kohlendunst« Anlaß zu gefährlichen Vergiftungen.

Eigenschaften. Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses, mit blauer Flamme zu Kohlendioxyd verbrennbares Gas, welches bisher nicht condensirt wurde. Es ist in Wasser und anderen Flüssigkeiten nur äußerst wenig löslich. Auf den thierischen Organismus wirkt es intensiv giftig. Diese Giftwirkung ist durch die Fähigkeit des Kohlenoxydes bedingt, sich mit dem rothen Farbstoff der Blutkörperchen, dem Hämoglobin, zu Kohlenoxydhämoglobin zu vereinigen, welchem nicht mehr wie dem ursprünglichen Blutfarbstoffe das Vermögen in den Lungen Sauerstoff aufzunehmen und denselben an die Organe wieder abzugeben zukommt. Kohlenoxyd ist demnach unter die Blutgifte einzureihen.

Darstellung. Außer durch Ueberleiten von Kohlendioxyd über eine lange Schichte glühender Kohle, die sich etwa in einem hellglühenden Porzellanrohre oder Eisenrohre befindet, kann es auch durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Ameisensäure H_2CO_2 oder auf Oxalsäure $H_3C_2O_4$ gewonnen werden. Im ersteren Falle wird daneben Wasser, im zweiten überdies noch Kohlendioxyd gebildet.

$$H_2CO_2 = CO + H_2O$$
$$H_2C_2O_4 = H_2O + CO_2 + CO.$$

Bedient man sich der Oxalsäure, so muß das gebildete gasförmige Product durch Kalilauge geleitet werden, um dasselbe vom Kohlendioxyde zu befreien.

Endlich entsteht es auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf gelbes Blutlaugensalz (Ferrocyankalium).

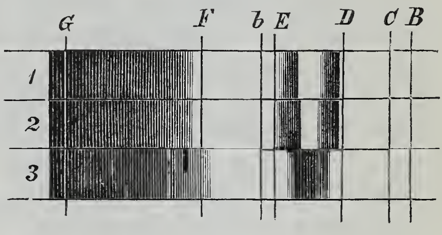
$$K_8Fe_2(CN)_{12} + 12\,H_2SO_4 + 12\,H_2O = 4\,K_2SO_4 + 2\,FeSO_4 +$$
$$+ 6\,(NH_4)_2SO_4 + 12\,CO.$$

Seine Bildung aus Wasserdampf und glühender Kohle ist schon gelegentlich der Besprechung des Wassergases erwähnt worden.

Nachweis des Kohlenoxydes. Wegen seiner Giftigkeit beanspruchen die Mittel, das Kohlenoxyd in Luft von Wohnräumen oder auch im Blute von Personen, die dasselbe eingeathmet haben, zu entdecken, besonderes Interesse. Eine sehr charakteristische Reaction des Kohlenoxydes, die sich hierzu verwenden läßt, besteht in der Ausscheidung von fein vertheiltem, schwarzem Palladiummetall, beim Zusammentreffen desselben mit Palladiumchlorür. Gewöhnlich wendet man das Reagens in Form von Papierstreifen an, die mit einer Lösung desselben getränkt sind.

Man kann die Gegenwart des Kohlenoxydes auch durch die ihm eigenthümliche Wirkung auf das thierische Blut erkennen. Das normale arterielle Blut zeigt beim Hindurchsehen vermittelst eines Spectroskops das in Figur 138, 1 abgebildete Absorptionsspectrum*), welches durch zwei breite dunkle Streifen in Gelb und Grün charakterisirt ist, das Oxyhämoglobinspectrum. Dieses Spectrum ist dem mit Sauerstoff verbundenen Blutfarbstoffe eigenthümlich. Wird dem Oxyhämoglobin der lose gebundene Sauerstoff durch Zusatz eines Reductionsmittels, z. B. Schwefelammonium, entzogen, so geht es in Hämoglobin über, dessen Absorptionsspectrum aus Figur 138, 2 zu ersehen ist. Kohlenoxydhämoglobin zeigt das Absorptionsspectrum 3 in Figur 138, welches durch Schwefelammonium nicht verändert wird.

Fig. 138.



Als eudiometrisches Absorptionsmittel für Kohlenoxyd benützt man eine Auflösung von Kupferchlorür in starker Salzsäure, welche reichliche Mengen von Kohlenoxyd aufzunehmen vermag; es bildet sich dabei eine unbeständige Verbindung von CO und Cu_2Cl_2.

Kohlenoxychlorid (Carbonylchlorid, Phosgen) $COCl_2$

entsteht durch directe Vereinigung von 1 Volum Chlor und 1 Volum Kohlenoxyd, welche ohne Volumveränderung erfolgt, aber nur unter der Einwirkung des Sonnenlichtes oder in der Wärme. Die Vereinigung tritt ohne Explosion ein. Die Verbindung kann als das Chlorid der hypothetischen Kohlensäure H_2CO_3 angesehen werden

$$O = C\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} \qquad O = C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

*) Siehe den physikalischen Theil dieses Werkes.

und thatsächlich erhält man durch Einwirkung von Basen, neben den Metallchloriden, die entsprechenden Salze der Kohlensäure, z. B.

$$O = C < {Cl \atop Cl} + 4\,KOH = O = C < {OK \atop OK} + 2\,KCl + 2\,H_2O.$$

Phosgen*) ist ein erstickend riechendes Gas, welches durch eine Kältemischung leicht zu einer bei $+8^0$ siedenden, farblosen Flüssigkeit, vom specifischen Gewichte 1·43 verdichtet werden kann. Es findet in der Fabrikation der Theerfarbstoffe Anwendung.

Kohlendioxyd CO_2.

Volumgewicht = 22, Moleculargewicht = 44.

Vorkommen. Das Kohlendioxyd findet sich in der Natur sowohl in freiem Zustande, als auch in ungeheuren Massen mit Metalloxyden verbunden, in Form der kohlensauren Salze oder Carbonate vor. Wir wissen bereits, daß es einen, der relativen Menge nach allerdings zurücktretenden Bestandtheil der atmosphärischen Luft bildet, und daß es in größerer Menge in der von Thieren ausgeathmeten Luft enthalten ist. Es entsteht überdies bei der Verwesung organischer Substanzen unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes, bei der durch die Vegetation des Hefepilzes in zuckerhältigen Flüssigkeiten eintretenden geistigen Gährung, bei der vollkommenen Verbrennung kohlenstoffhältiger Körper, und endlich als Product der vulcanischen Thätigkeit. Letzterer verdankt unzweifelhaft das Kohlendioxyd seinen Ursprung, welches in der Hundsgrotte bei Neapel, im Giftthale auf Java, in der Dunsthöhle bei Pyrmont dem Innern der Erde entströmt. Die Hundsgrotte hat ihren Namen davon, daß Hunde oder andere Thiere ähnlicher Größe darin ersticken, Menschen aber, wenn sie aufrecht stehen, nicht. Das Kohlendioxyd erfüllt, da es schwerer ist als die atmosphärische Luft und nach der Seite durch die Mündung der Grotte und andere Oeffnungen Abfluß findet, nur die unteren Partien dieses Raumes, während die oberen, etwa in Mannshöhe, bereits so arm an Kohlendioxyd sind, daß man ohne Gefahr darin athmen kann.

Vulcanischen Ursprunges dürfte wohl auch der hohe Gehalt an Kohlendioxyd sein, den viele Mineralwässer, die sogenannten Säuerlinge, aufweisen. So die Quellen bei Nauheim, Trier, Karlsbad, Eger u. s. w. Diese Quellen treten, getrieben vom Kohlendioxyd, das sich im Innern der Erde unter großem Drucke ansammelt, mitunter in Form eines »Sprudels« mit großer Kraft zutage. So wird das Wasser des Nauheimer Sprudels bis auf eine Höhe von 27 Metern über das Niveau der Quelle emporgeschleudert.

*) Der Name ist abgeleitet vom griechischen phos, das Licht, und genao, entstehen.

Die häufigst vorkommenden Carbonate, ganze Gebirgszüge bildend, sind: der Kalkstein in seinen verschiedenen Varietäten, kohlensaures Calcium, $Ca\,C\,O_3$, der Magnesit, kohlensaures Magnesium, $Mg\,C\,O_3$, der Dolomit, Magnesiumcalciumcarbonat, $Mg\,Ca\,(C\,O_2)_2$. Die körnig-krystallinischen Varietäten des Kalksteins sind als Marmor bekannt. Die reinste Form desselben, in glashellen, das Licht doppeltbrechenden Rhomboëdern vorkommend, ist der isländische Doppelspath, der wegen seiner Doppelbrechung zur Anfertigung gewisser optischer Instrumente verwendet wird. Eine krystallographisch davon verschiedene Abart ist der Aragonit, der Hauptbestandtheil des Karlsbader Sprudelsteines. Die Kreide besteht aus den Kalkpanzern vorweltlicher kleiner Thiere und enthält in der Regel noch Ueberreste organischer Substanzen, ebenso wie der bituminöse Kalkstein und der Muschelkalk.

In ihrer Masse den genannten Carbonaten gegenüber zurücktretend, finden wir im Mineralreiche außerdem das kohlensaure Natrium oder die Soda, das kohlensaure Baryum oder Witherit, $Ba\,C\,O_3$, das kohlensaure Strontium oder Strontianit, $Sr\,C\,O_3$, das kohlensaure Eisen, $Fe\,C\,O_3$, oder Spatheisenstein, der für die Eisenindustrie so wichtig ist, das basisch-kohlensaure Kupfer, $Cu\,(O\,H)_2\,C\,O_3$, oder Malachit.

Eigenschaften. Das Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas, 1·52mal schwerer als die atmosphärische Luft, nicht brennbar und das Brennen nicht unterhaltend, zum Athmen nicht tauglich, durch Druck und Abkühlung zu einer farblosen Flüssigkeit condensirbar. Seine kritische Temperatur beträgt $+ 36^0$, d. h. oberhalb derselben kann es durch keinen, noch so starken Druck verflüssigt werden. Bei $+ 35^0$ erfordert es zur Verflüssigung 80, bei 0^0 36, bei $- 65^0$ 5 Atmosphären Druck. Das flüssige Kohlendioxyd siedet etwas unterhalb $- 100^0$. Es ist im flüssigen Zustande bei 0^0 C. 0·93mal schwerer wie Wasser und dehnt sich durch die Wärme sehr stark aus, so daß bei $+ 30^0$ sein specifisches Gewicht auf 0·74 herabgesunken ist. Durch seine Verdunstung wird eine Kälte von $- 79^0$ hervorgerufen. Läßt man das verflüssigte Kohlendioxyd sehr rasch verdunsten, so sinkt die Temperatur so tief, daß ein Theil derselben zu einer schneeähnlichen Masse gefriert. Diese hält sich, namentlich wenn man sie in hölzernen Formen vermittelst eines passenden Stempels in einer Presse oder durch kräftige Hammerschläge zu kreideähnlichen Stücken comprimirt hat, an der Luft ziemlich lange. Auf die Hand gelegt, erzeugt das feste Kohlendioxyd, trotzdem seine Oberfläche eine äußerst niedrige Temperatur besitzt, kaum das Gefühl von Kälte; denn zwischen der Haut und dem gefrorenen Kohlendioxyd befindet sich fortwährend eine Schichte abdunstenden Gases, welche die directe Berührung beider verhindert. Drückt man aber ein solches Stück mit den Fingern zusammen, so gefriert fast sofort der wässerige Inhalt der Zellen der Haut und der darunter befindlichen Schichten, die Zellen werden durch die dabei auftretende Volumvermehrung ihres Inhaltes zerrissen und das subjective Gefühl, das man dabei hat, ist

dem einer Verbrennung sehr ähnlich. Es entsteht ein brennender Schmerz und in der Folge eine weiße Blase.

Bringt man in einen halbflüssigen Brei von Kohlendioxydschnee und Aether Quecksilber, so gefriert es sofort zu einer hämmerbaren, silberähnlichen Masse.

Vom gasförmigen Kohlendioxyd löst sich bei gewöhnlichem Drucke etwa ein Volum in einem gleichen Volum Wasser, welchem dadurch ein säuerlicher, prickelnder Geschmack und saure Reaction ertheilt wird. Auch von Kohlendioxyd, welches unter dem doppelten, dreifachen, vierfachen Drucke steht, wird ein gleiches Volum durch Wasser absorbirt, welches aber, weil eben 2, 3, nmal so dicht, auch ebenso viele Male mehr wägt, als das unter gewöhnlichem Drucke aufgenommene. Man kann daher durch Anwendung eines höheren Druckes in Wasser eine der Druckzunahme entsprechende größere Menge von Kohlendioxyd einpressen.

Derartige unter Druck hergestellte Lösungen von Kohlendioxyd im Wasser oder in gegohrenen alkoholischen Flüssigkeiten sind die moussirenden Getränke (Sodawasser, Champagner), welche bekanntlich, sowie man den Verschluß und damit den Druck, unter dem sie sich befinden, aufhebt, den Ueberschuß von Kohlendioxyd unter Aufschäumen verlieren.

Man nimmt an, daß die wässerigen Lösungen des Gases die hypothetische Substanz $O = C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$ oder H_2CO_3 die Metakohlensäure, gewöhnlich schlechtweg Kohlensäure genannt, enthalten, die aber außerordentlich leicht in ihr Anhydrid, eben das Kohlendioxyd, und Wasser zerfällt.

$$H_2CO_3 = CO_2 + H_2O.$$

Von dieser Säure leiten sich die gewöhnlich neutralen Carbonate, z. B. Na_2CO_3 und die sauren kohlensauren Salze (Bicarbonate, Hydrocarbonate), z. B. $NaHCO_3$, ab.

Darstellung. Die in den Laboratorien, zum Theile auch in der Technik übliche Darstellungsweise besteht in der Zersetzung eines Carbonates durch eine verdünnte Säure, die so gewählt sein muß, daß sie mit dem Metalle des kohlensauren Salzes ein im Wasser lösliches Salz bildet. Bei Anwendung von Calciumcarbonat (meist in Form von Marmor) wählt man verdünnte Salzsäure, während zur Zersetzung des Magnesits oder des kohlensauren Magnesiums, wie wir schon bei der Sodawasserbereitung gesehen haben, verdünnte Schwefelsäure geeignet ist. Die Reactionsgleichungen für die Bildung der Kohlensäure aus Marmor und aus Magnesit sind:

$$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$
$$MgCO_3 + H_2SO_4 = MgSO_4 + CO_2 + H_2O.$$

Zu Darstellungen im Kleinen bedient man sich des Kipp'schen Apparates. Der Marmor oder Magnesit wird zweckmäßig in etwa haselnußgroßen Stücken angewendet. Das Gas wird, um es von übergerissenen Salz- und

Fig. 139.

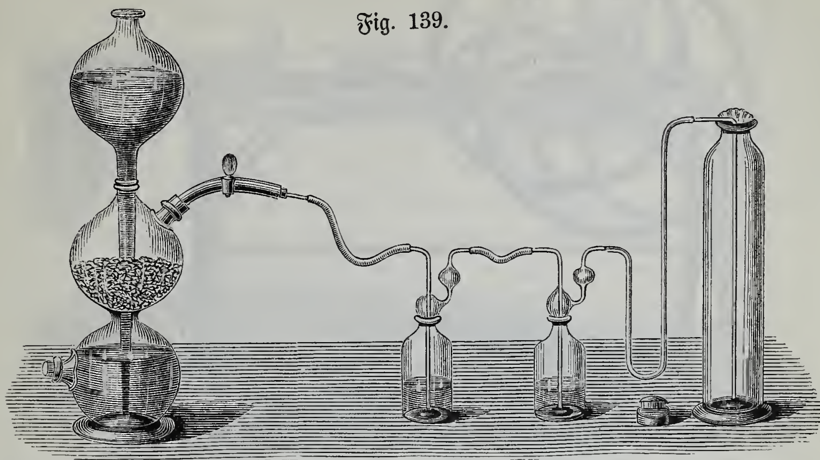
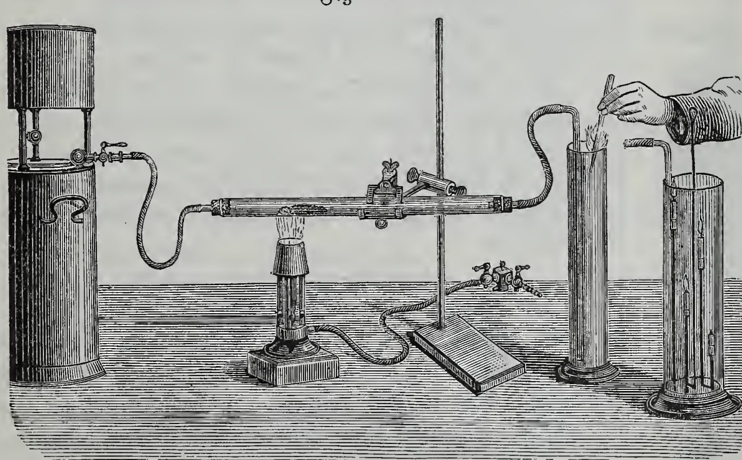


Fig. 140.



Säuretheilchen zu befreien, durch Wasser und falls es in trockenem Zustande verwendet werden soll, noch überdieß durch concentrirte Schwefelsäure geleitet (Fig. 139). Das Kohlendioxyd wird entweder über Quecksilber oder Wasser aufgefangen, oder die Gefäße, wie aus der Zeichnung ersichtlich, durch Verdrängung mit dem Gase gefüllt.

Eine andere Art von Kohlensäureentwickler haben wir gelegentlich der Besprechung der Sodawasserfabrikation kennen gelernt.

Fig. 141.

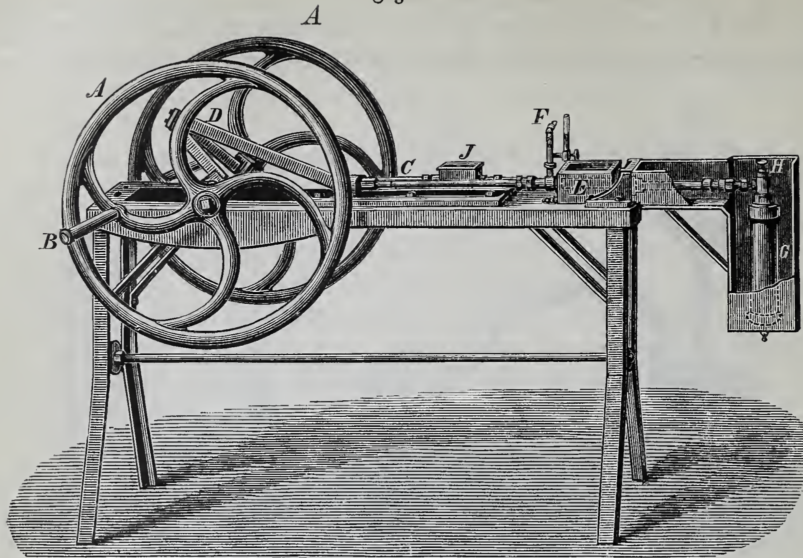
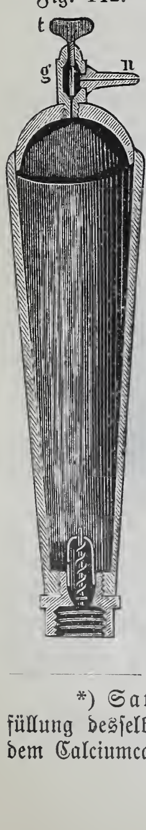


Fig. 142.



Kalksteinsorten, welche organische Substanzen (Bitumen) enthalten, liefern ein übelriechendes, mit flüchtigen Kohlenstoffverbindungen verunreinigtes Gas und können aus diesem Grunde nicht verwendet werden.

Das Kohlendioxyd, welches in der Zuckerfabrikation zur sogenannten Saturation*) benöthigt wird, wird gleichzeitig mit dem Kalke, der zur Reinigung des Zuckers unentbehrlich ist, durch Brennen von Kalkstein gewonnen. Bei Gelb- bis Weißglut zerfällt das Carbonat in Calciumoxyd und Kohlendioxyd

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Die Bildung von Kohlendioxyd durch Verbrennung von gut ausgeglühter Holzkohle in trockenem Sauerstoff, wie sie in Figur 140 veranschaulicht ist, bietet nur theoretisches Interesse. Der in der Zeichnung rechts befindliche Cylinder, in welchen vermittelst einer bis auf den Boden reichenden Zuleitungsröhre Kohlendioxyd eingeleitet wird, nachdem man zuvor einige in verschiedener Höhe befindliche brennende Kerzchen hineingebracht hat, soll dazu dienen, um gleichzeitig zu zeigen, daß das Kohlendioxyd den Cylinder von unten auf erfüllt, also schwerer ist als atmosphärische Luft und daß

*) Saturation, Versetzen des Zuckersaftes mit gelöschtem Kalke und Wiederausfüllung desselben mit Kohlendioxyd, wobei gewisse Verunreinigungen des Zuckers mit dem Calciumcarbonate niedergeschlagen werden.

brennende Körper darin erlöschen. Beim Einleiten des Gases erlischt zuerst die unterste, zuletzt die oberste Flamme.

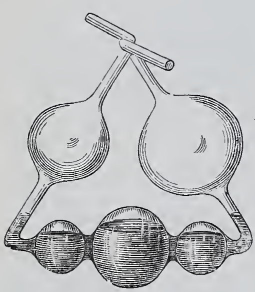
Verflüssigung des Kohlendioxydes. Zu diesem Zwecke dient die von Natterer, dem diese Condensation zum ersten Male gelungen ist, angegebene und in Figur 141 in der jetzt gebräuchlichen Form vorgeführte Compressionspumpe. A sind zwei Schwungräder, welche durch die Kurbel B in drehende Bewegung versetzt werden; diese, vermittelst der Pleuelstange D in eine hin- und hergehende umgesetzt, überträgt sich vermittelst der Stange C auf den Stempel einer Pumpe E, die gleichzeitig als Saug- und Druckpumpe wirkt. Das in einem Gasometer vorräthig gehaltene Kohlendioxyd wird beim Rechtsgange des Kolbens durch den Röhrenansatz F vermittelst eines nach Innen gehenden Ventils angesaugt, gelangt bei der Bewegung des Kolbens nach links durch ein zweites in diesem befindliches, sich nach rechts öffnendes Ventil auf die rechte Seite desselben und beim Rückgang des Stempels wird es durch ein drittes sich gleichfalls nach rechts öffnendes Ventil in die schmiedeeiserne Flasche G gepreßt, welche in einem weiteren mit kaltem Wasser oder Schnee gefüllten Gefäße steht. H ist ein Schraubenventil, das geschlossen wird, bevor man die mit flüssigem Kohlendioxyd gefüllte Flasche abnimmt. J ist ein Tourenzählwerk. Die Natterer'schen Pumpen älterer Construction standen aufrecht und jenes Ventil, das vorhin als das dritte bezeichnet wurde, befand sich an der Flasche (Fig. 142) selbst. Es ist in der Zeichnung unten unmittelbar am Schraubengewinde sichtbar. Das Schraubenventil g t ist im oberen Theile der Flasche angebracht und entläßt, wenn die Flasche aufrecht steht, beim Oeffnen das aus dem flüssigen Kohlendioxyde sich entwickelnde Gas, während in umgekehrter Stellung das verflüssigte Gas in Form eines Strahles herausgedrückt wird. Läßt man diesen Flüssigkeitsstrahl in einen ledernen Beutel eintreten, so sammelt sich jener Theil des Kohlendioxydes, der infolge der Verdunstungskälte gefroren ist, als schneeartige Masse in demselben an.

Das flüssige Kohlendioxyd wird seit einigen Jahren im Großen fabriksmäßig hergestellt und gelangt in schmiedeeisernen Flaschen, welche 1 bis 20 Kilogramm fassen, in den Handel. Die Flaschen müssen selbstverständlich einer starken Druckprobe unterworfen werden, bevor sie als Kohlensäurerecipienten in Gebrauch genommen werden. Sie sollen einen Druck von 250 Atmosphären aushalten. Die flüssige Kohlensäure wird als motorische Kraft zum Betriebe der Fortbewegungsmaschinen einer gewissen Art von Torpedos, als zeitweiliger Ersatz für den Dampf beim Betriebe von Dampfspritzen, zur Herstellung von dichten Metallgüssen und zum Betriebe von Bierdruckapparaten verwendet. In der Metallgießerei wird flüssiges Kohlendioxyd nach dem Gusse in die Formen eingelassen, wo es auf das noch flüssige Metall einen mächtigen Druck ausübt und ein Dichterwerden des Gusses bewirkt. Möglicherweise ist hier auch die Abhaltung des Luftsauerstoffes förderlich, welcher, von vielen flüssigen Metallen absorbirt und beim Erstarren wieder entlassen, das Blasig-

werden des Gusses zur Folge hat. In den Bierdruckapparaten dient das Kohlendioxyd nicht bloß als Druckmittel, sondern indem der Raum über dem Biere im Fasse stets mit Kohlendioxyd gefüllt erhalten wird, auch als Conservirungsmittel; denn das Schalwerden des Bieres beruht vorwiegend auf dem Verluste seines Kohlendioxydes infolge langen Stehens an der Luft, oder in einem nur theilweise gefüllten Fasse. Ist der Raum über dem Biere hingegen mit Kohlendioxyd gesättigt, so findet eine solche Entkohlensäuerung nicht statt.

Nachweis des Kohlendioxydes. Bereits mehrfach hatten wir Gelegenheit zu erwähnen, daß die Gegenwart von Kohlendioxyd leicht erkannt werden kann durch den weißen Niederschlag, den es in klarem Kalk- oder Barytwasser hervorruft. Diese weiße Füllung besteht aus Calciumcarbonat, beziehungsweise Baryumcarbonat, welche in verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen löslich sind. Mit den im Wasser löslichen Metallhydroxyden verbindet sich Kohlendioxyd energisch zu den entsprechenden Carbonaten, z. B.

Fig. 143.



$$2\,KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O.$$

Man bedient sich daher des Kaliumhydroxydes, um quantitativ das Kohlendioxyd zu bestimmen, und zwar eudiometrisch durch die Volumabnahme, die ein über Quecksilber befindliches kohlendioxydhältiges Gasgemenge zeigt, wenn man Kaliumhydroxyd ins Eudiometer bringt, und gewichtsanalytisch durch die Gewichtszunahme, welche ein mit concentrirter Kalilauge gefüllter Apparat erfährt, nachdem das kohlendioxydhältige Gas ihn passirt hat. Figur 143 zeigt den zu diesem Zwecke allgemein verwendeten Liebig'schen Kaliapparat, der so eingerichtet ist, daß das Gas gezwungen ist, an den engen Stellen viermal in Blasen durch die Flüssigkeit hindurch zu streichen, um so vollständig absorbirt zu werden.

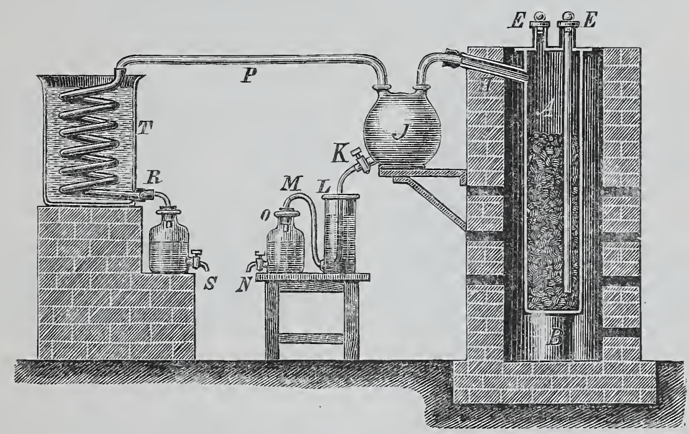
Schwefelkohlenstoff, CS_2.

Volumgewicht des Dampfes = 38, Moleculargewicht = 76.

Darstellung. Der Schwefelkohlenstoff bildet sich, wenn dampfförmiger Schwefel mit glühender Kohle zusammentrifft; oder auch, wenn man Schwefelkies, Schwefelantimon oder Zinkblende mit Kohle destillirt. Zur fabriksmäßigen Darstellung bedient man sich des nebenstehend abgebildeten Apparates (Fig. 144). A ist eine aufrecht stehende thönerne Gasretorte, auf der eisernen Unterlage B ruhend und in einen Ofen eingemauert. E sind zwei Oeffnungen in derselben, durch deren rechte dampfdicht ein Porzellanrohr bis auf den Boden der Retorte geführt ist, wo es auf einer Lage von Kohle aufliegt. Durch dieses Rohr wird, wenn die mit Kohle ganz ange-

füllte Retorte bereits glüht, Schwefel in dem Maße, als er verbraucht wird, nachgefüllt; die andere Oeffnung dient zum Einwerfen von Kohle. Die Retorte ist durch ein Seitenrohr mit der Steingutvorlage J verbunden, in welcher sich bereits ein Theil des gebildeten Schwefelkohlenstoffes verdichtet, um bei K in die mit Wasser gefüllte sogenannte Florentiner Flasche L abzufließen. Da sich Schwefelkohlenstoff mit Wasser nicht mischt, sondern darin als ein schweres Oel zu Boden sinkt, wird er, L von unten auf erfüllend, durch das Seitenrohr M der Florentiner Flasche in die Vorlage O abfließen, wenn er die entsprechende Höhe erreicht hat. Jener Theil des Schwefelkohlenstoffes, der sich in J noch nicht verdichtet hat, geht durch das Rohr weiter in den Kühlapparat T und fließt hier verdichtet in eine zweite Vorlage ab. Durch die Hähne N, S der Vorlagen kann das fertige

Fig. 144.



Rohproduct abgelassen werden. Der rohe Schwefelkohlenstoff wird rectificirt, indem man ihn zusammen mit Chlorkalk in eine Destillirblase bringt und in dieselbe Wasserdampf einleitet. Mit den Wasserdämpfen destillirt nun der annähernd reine Schwefelkohlenstoff über. Der Chlorkalk dient hauptsächlich zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffes, der dem Rohproducte neben 10 bis 12 Procent Schwefel beigemengt ist. Bei den Destillationen hält man den übergegangenen Schwefelkohlenstoff immer unter Wasser, um einen Verlust der äußerst flüchtigen Verbindung möglichst hintanzuhalten.

Eigenschaften. Der Schwefelkohlenstoff ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, im rohen Zustande höchst widerwärtig, im reinen chloroformartig riechend. Das specifische Gewicht beträgt 1·29. Er siedet bei 46·5° und wird bei —95° noch nicht fest. Er entzündet sich sehr leicht und sein Dampf bildet, mit Luft gemengt, ein explosives Gasgemenge; er ist daher äußerst feuergefährlich. Seine Entzündungstemperatur liegt bei 170°. Er verbrennt mit blauer Flamme zu

Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd. Ein Gemenge von Schwefelkohlenstoffdampf und Stickoxyd brennt mit höchst intensivem Licht, das reich an chemisch wirksamen Strahlen ist und sich daher zu photographischen Zwecken besonders eignet. Er ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Harze, Fette, ätherische Oele, Kautschuk, Guttapercha, Wachs, Kampher, Schwefel, Phosphor und Jod. Er wird daher zur Auflösung von Kautschuk in den Gummiwaarenfabriken, zur Extraction des Fettes aus Knochen, der Oele aus den betreffenden Samen, des Schwefels aus schwefelhältiger Erde, des Asphalts aus bituminösem Gestein, zum Entfetten der Wolle, zum Ausziehen der Gewürze behufs Darstellung der in ihnen enthaltenen wirksamen Substanzen benützt. Neuerdings verwendet man ihn auch zur Ausrottung der Reblaus.

Der Schwefelkohlenstoff ist das vollkommene Seitenstück zum Kohlendioxyd. Sowie dieses mit Metalloxyden Carbonate bildet, die sich von der Säure H_2CO_3 ableiten, so vereinigt sich Schwefelkohlenstoff mit Metallsulfiden zu den Salzen der Sulfokohlensäure H_2CS_3, z. B.

$$CS_2 + K_2S = K_2CS_3.$$

Auch mit Metalloxyden verbindet sich der Schwefelkohlenstoff zu Salzen, die sich von den kohlensauren dadurch unterscheiden, daß zwei Atome des Sauerstoffes durch Schwefel ersetzt erscheinen. Es sind dies die Salze der hypothetischen Dithiokohlensäure H_2COS_2.

$$CS_2 + K_2O = K_2COS_2.$$

Zwischen dem Kohlendioxyd und dem Schwefelkohlenstoff in der Mitte steht das Kohlenoxysulfid COS, ein Gas, welches sich in einigen natürlichen Schwefelwässern vorfindet sowie auch künstlich darstellbar ist, mit dem wir uns aber hier nicht weiter befassen können.

Silicium.

Atomgewicht = 28, Moleculargewicht unbekannt, Symbol: Si,
Wertigkeit = 4.

Vorkommen. Trotzdem Verbindungen des Siliciums in der Natur in Form der kieselsauren Salze oder Silicate ungemein häufig angetroffen werden, ist das freie Element bis zu seiner 1810 durch Berzelius erfolgten Darstellung gänzlich unbekannt gewesen.

Die Kieselsäure bildet in Form ihrer Salze, und zwar hauptsächlich in Verbindung mit Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium, Aluminium, Mangan und Eisen, den weitaus größten Theil aller Gesteine. Sie ist aber auch im Thier- und Pflanzenreiche sehr verbreitet; wenigstens wird sie, wenn auch in untergeordneter Menge, in allen Aschen pflanzlichen oder thierischen Ursprungs vorgefunden. Ob der Pflanzen- und Thierkörper das Silicium auch in lebendem Zustande, in Form von Kieselsäure oder von kieselsauren Salzen enthält oder in anderer Form, etwa in innigerer Verbindung mit kohlenstoffhältigen Atomcomplexen, ist nicht bekannt.

Eigenschaften. Das Silicium kann im amorphen und im krystallisirten Zustande erhalten werden. Das amorphe Silicium bildet ein dunkelbraunes, stark abfärbendes Pulver, welches, an der Luft erhitzt, unter großem Glanze zu Siliciumdioxyd verbrennt. Von concentrirter Kalilauge wird es unter Wasserstoffentwicklung zu Kaliumsilicat gelöst. Mit wässeriger Flußsäure bildet es Kieselfluorwasserstoffsäure, indem gleichzeitig Wasserstoff frei wird.

$$Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2 H_2$$

$$Si + 6 HFl = SiFl_6H_2 + 2 H_2.$$

Von Wasser, Salpetersäure und Schwefelsäuce wird es nicht angegriffen. Die Löslichkeit in Flußsäure und Kalilauge geht durch starkes Weißglühen unter Luftabschluß verloren; gleichzeitig wird es dadurch dichter.

Das krystallisirte Silicium bildet undurchsichtige, eisengraue Krystalle vom specifischen Gewichte 1·5 und bedeutender Härte. Es verändert sich, bei Luftzutritt geglüht, nicht und wird nur von Kalilauge, nicht aber von Flußsäure unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Im Chlorstrome erhitzt, verbrennt es wie das amorphe Silicium zu Siliciumtetrachlorid.

Darstellung. In unreiner Form, und das war die bereits erwähnte erste Darstellungsweise, gewinnt man das Silicium durch Zusammenschmelzen von Eisen, Kohle und Siliciumdioxyd (Kieselerde). Später lehrte es Berzelius durch Erhitzen von trockenem Kieselfluorkalium mit Kalium in einer eisernen Retorte darstellen. Natrium thut denselben Dienst.

$$K_2SiFl_6 + 4 Na = 4 NaFl + 2 KFl + Si.$$

Nach Beendigung der heftigen Einwirkung wird die Masse durch Behandlung mit Wasser von löslichen Fluoriden des Kaliums und Natriums befreit, wobei das Silicium in der amorphen Form zurückbleibt. Wendet man statt des Natriums überschüssiges Aluminium an und erhitzt dabei bis etwa zur Schmelztemperatur des Silbers, so wird auch hier Silicium gebildet; dieses aber löst sich in dem Ueberschusse des geschmolzenen Aluminiums auf und krystallisirt während des Erstarrens aus. Wird der geschmolzene Aluminiumklumpen (Regulus) der Einwirkung wässeriger Salzsäure ausgesetzt, so löst sich das Metall auf, und Siliciumkrystalle von den beschriebenen Eigenschaften bleiben zurück. Die Reduction des Kieselfluorkaliums vollzieht sich nach der Gleichung:

$$3 K_2SiFl_6 + 4 Al = 6 KFl + 2 Al_2Fl_6 + 3 Si.$$

Ebenso erhält man krystallisirtes Silicium durch Einwirkung von Natrium auf Kieselfluorkalium bei Gegenwart von geschmolzenem Zink.

Siliciumwasserstoff, SiH_4.

Volumgewicht des Dampfes = 16, Moleculargewicht = 32.

Diese gasförmige Verbindung wird entsprechend der Gleichung:

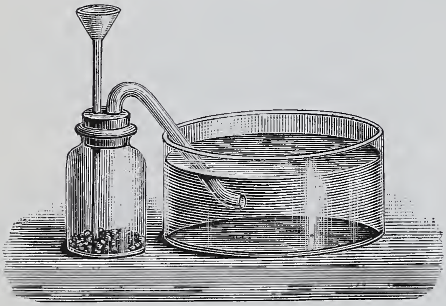
$$SiMg_2 + 4 HCl = SiH_4 + 2 MgCl_2$$

durch Einwirkung von Salzsäure auf Siliciummagnesium gewonnen.

Die Siliciumverbindung des Magnesiums selbst wird durch Zusammenschmelzen von entwässertem Magnesiumchlorid, Kieselfluornatrium, metallischem Natrium und Kochsalz gewonnen. Ein Theil des Natriums wandelt das Silicofluorid in freies Silicium um, ein anderer Theil reducirt das Magnesiumchlorid zu Magnesiummetall, während das Kochsalz zum Schutze gegen den Luftsauerstoff dient.

Zur Darstellung des Siliciumwasserstoffes bringt man das Siliciummagnesium in eine Flasche, füllt sie vollständig mit Wasser an, setzt einen passenden, doppelt durchbohrten Kork auf, welcher ein Trichterrohr, das bis auf den Boden der Flasche reicht, und ein weites Gasentbindungsrohr trägt, welches unter das Wasser einer pneumatischen Wanne führt; der Apparat ist in Figur 145 abgebildet. Gießt man durch die Trichterröhre starke Salzsäure ein, so daß keine Luft mitgerissen wird, so entwickelt sich das gewünschte Gas, allerdings mit Wasserstoff verunreinigt, der durch Einwirkung des, in der schwarzen Masse stets enthaltenen metallischen Magnesiums auf Salzsäure gebilde wird. Dieser wasserstoffhältige Siliciumwasserstoff ist selbstentzündlich; jede Blase, die an die Oberfläche des Wassers in der pneumatischen Wanne emporsteigt, verbrennt unter glänzender Lichterscheinung und Hinterlassung eines aus Siliciumdioxyd bestehenden weißen Rauchringes. Die reine Verbindung entzündet sich an der Luft nicht freiwillig, wenn auch die Entzündungstemperatur derselben eine außerordentlich niedrige ist. In dieser Form erhält man sie, wenn man den Aethyläther der Orthosilico-Ameisensäure mit metallischem Natrium erhitzt. Nebenher entsteht der Aethyläther der Orthokieselsäure, das Natrium bleibt scheinbar unverändert.

Fig. 145.



$$4\ HSi(OC_2H_5)_3 = 3\ Si(OC_2H_5)_4 + SiH_4.$$

Dieser reine Siliciumwasserstoff nimmt die Selbstentzündlichkeit wieder an, wenn man ihn mit Wasserstoff verdünnt.

Während bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff die Verbindung, wie wir gesehen haben, zu Siliciumdioxyd und Wasser verbrennt,

$$SiH_4 + 4\ O = SiO_2 + 2\ H_2O$$

oxydirt sich bei beschränktem Luftzutritte, wenn man z. B. einen Cylinder über Wasser mit dem wasserstoffhältigen Gase füllt und ihn dann an der Luft öffnet, bloß der Wasserstoff, das Silicium hingegen scheidet sich als solches im amorphen Zustande aus. In ähnlicher Weise verbrennen auch gewisse Kohlenwasserstoffe bei unzureichendem Sauerstoffzutritte zu Wasser und freiem Kohlenstoff, der in der Form des Rußes erscheint.

Siliciumfluorid, $SiFl_4$.

Volumgewicht des Dampfes = 52·2, Moleculargewicht = 104·4.

Diese Substanz wird als Gas durch die Einwirkung überschüssiger concentrirter Schwefelsäure auf ein Gemenge von Quarz- oder Glaspulver*) und Fluorcalcium gewonnen. Der Flußspath entwickelt bekanntlich, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, Fluorwasserstoffgas. Trifft dieses mit Siliciumdioxyd (Quarz) oder einem Silicate zusammen, so bildet sich Siliciumfluorid und Wasser. Da die Fluorverbindung des Siliciums, wie später gezeigt werden wird, vom Wasser zerstört wird, ist es nothwendig, das durch die Reaction gebildete Wasser durch die überschüssige Schwefelsäure zu binden und so unschädlich zu machen. Der Proceß läßt sich durch die Gleichung

$$SiO_2 + 2\ CaFl_2 + 2\ H_2SO_4 = SiFl_4 + 2\ CaSO_4 + 2\ H_2O$$

wiedergeben. Es ist bereits früher, bei Besprechung der Verbindungen des Fluor gezeigt worden, daß die Aetzung des Glases vermittelst der Flußsäure durch die Umwandlung der in demselben enthaltenen Silicate in Siliciumfluoride und Metallfluoride bewirkt wird.

Fluorsilicium ist ein farbloses, an der Luft rauchendes Gas von stechendem und erstickendem Geruche, bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Drucke von 30 Atmosphären, bei gewöhnlichem Drucke durch Abkühlung auf — 107° zu einer Flüssigkeit condensirbar, welche bei — 140° gefriert. In Wasser eingeleitet, verwandelt es sich in gallertige Kieselsäure und in Kieselfluorwasserstoff, nach der Gleichung:

$$3\ SiFl_4 + 4\ H_2O = Si(OH)_4 + 2\ H_2SiFl_6.$$

Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiFl_6.

Zur Darstellung dieser Verbindung bedient man sich des in Figur 146 wiedergegebenen Apparates. In dem Kolben wird Fluorsilicium entwickelt, welches durch die doppelt rechtwinkelig gebogene Röhre bis auf den Boden eines Cylinders geleitet wird, der eine etwa centimeterhohe Quecksilberschichte enthält, im Uebrigen aber mit Wasser gefüllt ist. Das Gas direct in das Wasser eintreten zu lassen, ist unstatthaft, da die Röhre sich sehr bald mit Kieselsäuregallerte verstopfen würde. Während des Ganges der Operation sieht man, wie jede Gasblase, aus dem Quecksilber ins Wasser tretend, sich während des Aufsteigens mit einer Haube von Kieselsäure umhüllt, und schließlich die Flüssigkeit zu einer durchscheinenden Gallerte erstarrt. Man muß nun fleißig umrühren, damit das Siliciumfluorid beim Durchgange durch diese Masse nicht Canäle bildet, durch die es unzersetzt entweichen würde. Filtrirt

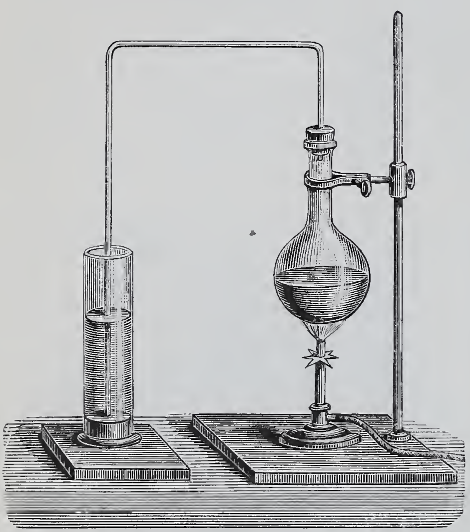
*) Das gewöhnliche Glas ist ein Gemenge der kieselsauren Salze des Calciums und des Natriums.

man von der Kieselsäure durch Leinwand ab und läßt das Filtrat bei möglichst niedriger Temperatur verdunsten, so erhält man die Kieselfluorwasserstoffsäure in concentrirter wässeriger Lösung als eine an der Luft rauchende Flüssigkeit. In wasserfreiem Zustande ist sie nicht bekannt. Die concentrirte Säure zersetzt sich beim Erhitzen in Fluorwasserstoff und Siliciumfluorid

$$H_2SiF_6 = 2\,HF + SiF_4.$$

Die Silicofluorwasserstoffsäure ist ähnlich wie die Borfluorwasserstoffsäure durch ihr unlösliches Kaliumsalz K_2SiF_6 ausgezeichnet, welches man als durchscheinenden Niederschlag beim Vermischen einer wässerigen Lösung eines Kaliumsalzes in Kieselfluorwasserstoffsäure erhält. Kieselfluorwasserstoffsäure wird daher in der qualitativen Analyse neben Anderem auch zum Nachweise des Kaliums benützt.

Fig. 146.



Siliciumtetrachlorid, $SiCl_4$.

Volumgewicht des Dampfes = 84·74, Moleculargewicht = 169·48.

Aehnlich, wie durch Glühen von Bortrioxyd und Kohle im Chlorstrome Borchlorid gewonnen wird, entsteht Chlorsilicium als eine farblose, bei 59° siedend Flüssigkeit von stechendem und erstickendem Geruche, beim Glühen von fein vertheilter Kieselerde und Kohle in einem Porzellanrohr, durch welches trockenes Chlor geleitet wird. Die Kieselerde wird mit Kienruß und Oel zu einem plastischen Teige angerieben und das Gemisch zu Kugeln geformt, welche man in einem bedeckten Tiegel glüht, um alle organischen Materien zu zerstören und zu verkohlen. Die Kugeln werden noch warm in die Porzellanröhre eingeführt und, wie aus Figur 147 zu ersehen, der sich bildende Dampf der Verbindung, in dem durch Eiswasser gekühlten U-Rohre, welche sich auf der rechten Seite des Glühofens befindet, verdichtet. Auf der linken Seite der Zeichnung ist der Chlorentwicklungskolben und daran schließend die mit Wasser gefüllte Waschflasche und das Chlorcalciumrohr zum Trocknen des Chlorgases dargestellt.

Chlorsilicium entsteht auch durch directe Verbindung der beiden Elemente. Wird Silicium in einem Strome von Chlorwasserstoffgas geglüht, so entsteht das bereits flüchtig erwähnte Silicochloroform $SiHCl_3$ neben

Siliciumtetrachlorid, von dem es, da es 22⁰ niedriger siedet, durch Destillation getrennt werden kann. Mit eiskaltem Wasser zusammengebracht, wird diese Verbindung in Silicoameisensäure-Anhydrid übergeführt.

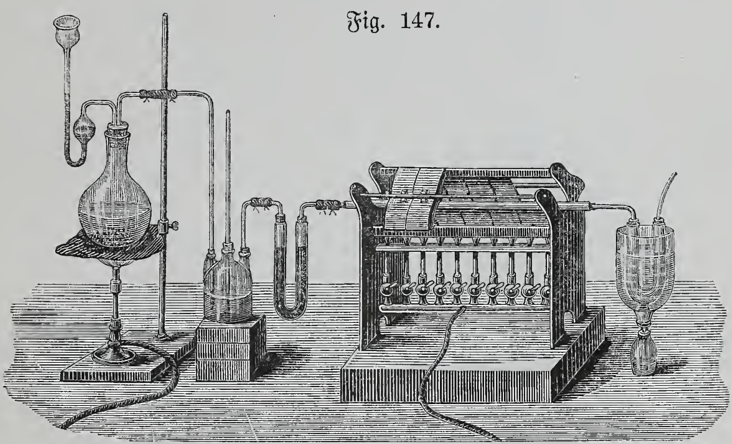
$$2\ SiHCl_3 + 3\ H_2O = 6\ HCl + Si_2H_2O_3.$$

Auf die anderen Halogenverbindungen des Siliciums, welche sich den beschriebenen ähnlich verhalten, kann hier nicht näher eingegangen werden.

Siliciumdioxyd SiO_2

ist die auch unter dem Namen Kieselerde bekannte Substanz, in großen Massen im Mineralreiche und, wenn auch weniger massig, doch sehr häufig

Fig. 147.



im Pflanzen- und Thierreiche vorkommend. Es ist in zwei krystallisirten Modificationen bekannt. Als Quarz, dessen Krystalle dem hexagonalen System angehörend, beistehende Formen (Fig. 148) zeigen und als Tridymit, welcher zwar gleichfalls hexagonal krystallisirt, dessen Krystalle jedoch ein anderes Längenverhältniß der Hauptaxe zu den drei Nebenaxen zeigen, als die des Quarzes. Sie treten überdies fast immer in Drillingskrystallen auf, von denen wieder je zwei zu einem Zwillinge verbunden sind (Fig. 149). Der Quarz besitzt das specifische Gewicht 2·6, der Tridymit 2·3. Die farblosen, großkrystallisirten Varietäten des Quarzes werden Bergkrystall, der durch Mangansilicat violett gefärbte Amethyst, der durch einen Gehalt von organischer Substanz gebräunte Rauchtopas genannt. Andere Abarten sind der Milchquarz und der Rosenquarz. Das körnig-krystallinische massenhaft auftretende Siliciumdioxyd ist der gewöhnliche Quarz, der, theils rein, theils mit Silicaten gemengt, als Granit, Syenit und Gneis mächtige Lager bildet. Er ist weiterhin der Hauptbestandtheil des Quarzsandes und des Sandsteins. Die großkrystallisirten, gefärbten Varietäten werden bekanntlich als

Schmucksteine verwendet. Der farblose Bergkrystall wird, entsprechend geschliffen, zu optischen Linsen, Prismen u. dgl. verarbeitet. Dem gewöhnlichen Glase gegenüber zeichnet er sich dadurch aus, daß er die brechbareren Strahlen des Spectrums, violett und ultraviolett, weniger absorbirt als dieses und daß die Ebene des polarisirten Lichtes beim Durchgange in der Richtung der Hauptaxe eine Ablenkung erfährt.*) Er besitzt die Eigenschaft der Circum-

Fig. 148.

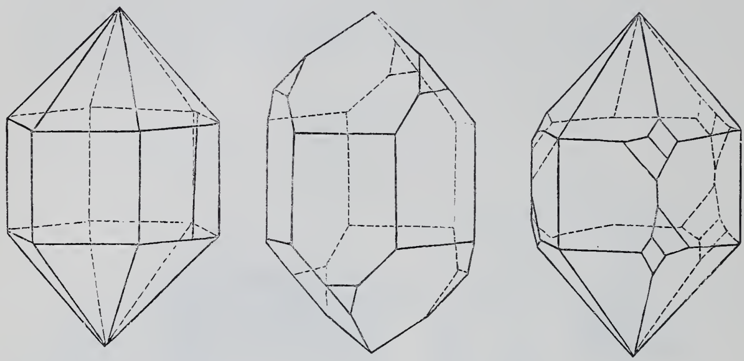
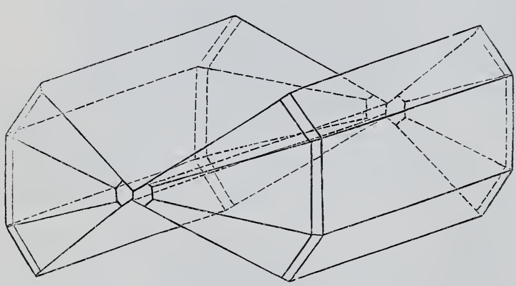


Fig. 149.



polarisation, welche dem Glase wie allen anderen amorphen Substanzen unter gewöhnlichen Umständen abgeht. Auf dieser Eigenschaft beruht die Verwendung des Bergkrystalls zu den Polarisationsapparaten im allgemeinen und zu jener Art derselben insbesondere, die als Saccharimeter in den Zuckerfabriken zur Bestimmung des Zuckergehaltes von Rohmaterialien und fertigen Producten dienen.

Was man amorphe Kieselerde nennt und den mineralogischen Namen Opal führt, ist kein reines Siliciumdioxyd, sondern enthält immer chemisch gebundenes Wasser. Man nimmt an, daß in den Opalen entweder eine oder ein Gemenge mehrerer Polykieselsäuren vorhanden. Diese Polykieselsäuren denkt man sich aus einer größeren Zahl von Molecülen Ortho- oder Meta-Kieselsäure, $H_4 Si O_4$ oder $H_2 Si O_3$ durch unvollständige Abspaltung von Wasser entstanden. Sie sind demnach Anhydrosäuren der Orthokiesel-

*) Siehe den physikalischen Theil dieses Werkes.

säure mit einer größeren Zahl von Siliciumatomen im Molecül. Oft enthalten die Opale kleine Partikelchen krystallisirten Siliciumdioxydes. Da die amorphe Kieselerde als Kaliummetasilicat in Kalilauge löslich ist, das krystallisirte Siliciumdioxyd nicht, so bleiben diese krystallinischen Beimengungen beim Behandeln der Opale mit Kalilauge ungelöst zurück. Varietäten des Opals sind: Chalcedon, Achat, Feuerstein. Namentlich die verschiedenen Spielarten des Achats finden als Halbedelsteine, als Carneol, Blutstein, Onyx, ausgebreitete Verwendung. Die natürliche Farbe derselben kann künstlich verändert werden. So werden braune oder gelbe Varietäten in rothen Carneol verwandelt, indem man sie längere Zeit erhitzt. Der braun- oder gelbfärbende Bestandtheil, Eisenhydroxyd $Fe_2(OH_6)$, geht dadurch unter Verlust von Wasser in rothes Eisenoxyd Fe_2O_3 über. Eine andere Art der Umfärbung von Achaten besteht im Einlegen derselben in Honig oder Zuckerlösung und darauf folgende Behandlung mit Schwefelsäure. Die Steine werden vom Honig durchdrungen, welcher sodann, unter der Einwirkung der Schwefelsäure verkohlend, das Hervortreten hübscher dunkler Zeichnungen oder einer gleichmäßig schwarzen Färbung im Achat bewirkt. Die Kunst des Achatfärbens scheint von den Arabern auf die römischen Steinschneider übergegangen zu sein, wurde von diesen in ihrer Gilde bis auf die neueste Zeit herab durch geheime mündliche Tradition erhalten und ist erst vor nicht gar langer Zeit durch einen Zufall allgemeiner bekannt geworden.

Achat wird wegen seiner Härte zur Anfertigung von Reibschalen verwendet, deren der Mineralanalytiker bei der Analyse sehr harter Mineralien nicht entrathen kann.

Amorphe Kieselerde kommt in fast allen Pflanzen, besonders reichlich aber in den verschiedenen Grasarten und Halmgewächsen vor, an denen sie den bekannten glasharten Ueberzug, wie ihn besonders der Bambus zeigt, bildet. In den Knoten des letzteren werden oft ganze Knollen von amorpher Kieselerde vorgefunden, die unter dem Namen Tabaschir in Indien als Amulette gegen Krankheiten in hohem Ansehen stehen.

Die Kieselsäuren.

In der allgemeinen Charakteristik der Elemente der Kohlenstoffgruppe wurde bereits mitgetheilt, daß sich im Mineralreiche kieselsaure Salze vorfinden, die von einer Orthokieselsäure H_4SiO_4 abzuleiten sind. Die freie Orthokieselsäure ist indes nicht isolirbar, offenbar aus keinem anderen Grunde, als weil sie sehr leicht in Wasser und eine Anhydrosäure zerfällt. Die ihr nächststehende wasserärmere Kieselsäure ist die Metakieselsäure H_2SiO_3, welche in annähernd reinem Zustande dargestellt werden kann. Indem zwei oder mehrere Molecüle Meta- oder Orthokieselsäure unter theilweisem Ver-

luste ihres gebundenen Wassers zu complicirteren Molecülen zusammentreten, entstehen die Polykieselsäuren, z. B.

$$2\ H_2SiO_3 - H_2O = H_2Si_2O_5$$
$$2\ H_4SiO_4 - H_2O = H_6Si_2O_7$$
$$3\ H_2SiO_3 - 2H_2O = H_2Si_3O_7$$

Polykieselsäuren von sehr complicirtem Molecularbau sind anscheinend mit einander gemengt in der natürlichen amorphen Kieselerde, sowie auch in künstlicher amorpher Kieselsäure vorhanden, konnten aber als chemische Individuen bisher nicht isolirt werden. Gut charakterisirte Salze der Kieselsäuren werden als Monosilicate, Disilicate, Trisilicate in der Natur vorgefunden und sind auch solche Verbindungen dieser Säuren bekannt, welche an Stelle des Wasserstoffes der freien Säure, kohlenstoffhältige Radicale enthalten. So kennt man außer dem Aethylorthosilicate, $(C_2H_5)_4SiO_4$, noch folgende zu den Orthosilicaten gehörende Mineralien: Olivin oder Magnesiumorthosilicat, Mg_2SiO_4, Zircon, $ZrSiO_4$, Kalkgranat, $Al_2Ca_3(SiO_4)_3$. Metasilicate sind: $(C_2H_5)_2SiO_3$, Diäthylmetasilicat, $MgSiO_3$ Enstatit, $CaSiO_3$, Wollastonit. Der bekannte Serpentin ist ein Magnesiumdisilicat $Mg_3Si_2O_7$. Von einer anderen Dikieselsäure leitet sich der Petalit oder Natriumlithiumdisilicat $NaLiSi_2O_5$ ab. Der Orthoklas oder Kalifeldspath ist ein Silicat der Zusammensetzung $Al_2K_2Si_6O_{16}$. Die Porzellanerde oder der Kaolin ist wesentlich Aluminiumsilicat, aus den verschiedenen Feldspatharten durch Einwirkung von Wasser und Kohlensäure entstanden. Die durch Eisenoxyd mehr oder weniger gefärbten Abarten des Kaolins bilden den gewöhnlichen Thon. Porzellan ist durch große Hitze zum Sintern gebrachter Kaolin und seine Glasur ein Ueberzug von geschmolzenem Feldspath. Das Glas ist ein Gemenge verschiedener Silicate, insbesondere der des Calciums, Natriums und Kaliums. Dementsprechend finden die natürlich vorkommende Kieselerde, sowie viele Silicate in der Glas- und Porzellanfabrikation und in der Keramik vielfache Anwendung. Davon sowie von der Rolle, welche die Kieselsäure und die Silicate bei der Bereitung und den Eigenschaften des Mörtels und der Cemente spielen, soll später in dem betreffenden Capitel noch eingehender gesprochen werden. Das als Bindemittel benützte Kali- oder Natronwasserglas K_2SiO_3 oder Na_2SiO_3 ist ein Metasilicat und wird durch Zusammenschmelzen von Potasche oder Soda mit Sand gewonnen. Es wird Wasserglas genannt, weil es von glasartigem Aussehen, auch in seiner Zusammensetzung dem Glase nahe stehend, dabei aber im Wasser löslich ist.

Eine verdünnte wässerige Lösung von Wasserglas kann zur Darstellung der künstlichen Kieselsäure in ihren 3 Formen, als lösliche, gallertige und glasige Kieselsäure dienen.

Beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure scheidet sich ein Theil der in Freiheit gesetzten Kieselsäure als durchsichtige Gallerte aus, während ein anderer Theil neben dem gebildeten Alkalichlorid und der überschüssigen Salz-

säure in Lösung bleibt. Zur Trennung der löslichen Kieselsäure von diesen Beimengungen benützt man das eigenthümliche Verhalten, welches sie gegenüber einer halbdurchlässigen Membran, etwa thierischer Haut oder Pergamentpapier zeigt. Während Chlornatrium, Chlorwasserstoff und eine ganze Anzahl anderer Substanzen durch solche Membranen, die ihre Lösungen von reinem Wasser trennen, ungehindert hindurchgehen, ist Kieselsäure geradeso wie Leim und Eiweiß unfähig, dieselben zu durchdringen. Es hat sich im allgemeinen gezeigt, daß wässerige Lösungen krystallisirbarer Substanzen halbdurchlässige Membranen zu passiren vermögen, während die Lösungen solcher Körper, die der Krystallisation nicht fähig (leimähnlich oder colloid) sind, von ihnen zurückgehalten werden. Die einen können demnach auf diese Weise von den anderen getrennt werden. Man nennt diesen Vorgang Dialyse. Der Apparat, dessen man sich hierzu bedient, der Dialysator, besteht aus zwei ineinandergeschobenen Gefäßen, von denen das äußere mit Wasser, das innere mit jener Flüssigkeit gefüllt ist, die der Dialyse unterworfen werden soll. Der Boden des inneren wird durch eine wasserdicht befestigte Schweinsblase, wohl auch durch Pergamentpapier gebildet. Bringt man in das innere Gefäß des Dialysators das Filtrat der gallertigen Kieselsäure, die durch Versetzen der *verdünnten* Wasserglaslösung mit Salzsäure erhalten wurde, und wechselt alle 24 Stunden das Wasser im äußeren Gefäße des Dialysators, so oft bis eine Probe davon auf Zusatz von Silbernitrat klar bleibt, demnach keine Chloride mehr aufgenommen hat, so findet man aus der Flüssigkeit des inneren Gefäßes alle Salzsäure und alles Chlornatrium verschwunden. Die darin befindliche Flüssigkeit ist farb-, geruch- und geschmacklos und verändert Lackmuspapier nicht oder kaum. Nichtsdestoweniger enthält sie Kieselsäure in Lösung, welche sie beim Verdunsten über Schwefelsäure als glasige, sich im Wasser nicht wieder lösende Masse hinterläßt. Die ursprüngliche durch Dialyse gewonnene Lösung enthält 5 Procent Kieselsäure und kann durch Einkochen in einem Kochkolben bis auf 15 Procent gebracht werden. Versucht man sie durch Kochen in einer Schale zu concentriren, so fängt sie bald vom Rande an zu gerinnen und erstarrt binnen Kurzem zu einer Gallerte. Dieses Gerinnen einer concentrirten Kieselsäurelösung wird durch die Gegenwart fremder Substanzen, namentlich kohlensaurer Salze beschleunigt. Der durchsichtige, glasige Rückstand, den sie beim Verdunsten bei niedriger Temperatur hinterläßt, besitzt, über Schwefelsäure getrocknet, annähernd die Zusammensetzung H_2SiO_3 und wird als *Metakieselsäure* angesehen.

Erkennung der Kieselsäure. Siliciumdioxyd auf eine klare durchsichtige Boraxperle gebracht, damit bis zum Schmelzen des Borax erhitzt, verändert sich nicht. Man sieht dasselbe, nach dem Erkalten des Boraxglases, darin in Form weißer Partikelchen, dem sogenannten Kieselskelet, eingeschlossen.

Salze der Kieselsäure werden entweder schon durch Salzsäure in freie Kieselsäure und die entsprechenden Metallchloride zerlegt, oder sie erfahren eine

solche Zersetzung nach vorherigem Schmelzen mit Alkalicarbonat und darauffolgendem Zusatze überschüssiger Salzsäure. Durch die Schmelzoperation, das sogenannte Aufschließen der Silicate, entsteht kieselsaures Alkali und entweder das Carbonat oder das Oxyd des vorher an Kieselsäure gebunden gewesenen Metalles, z. B.

$$MgSiO_3 + K_2CO_3 = MgO + K_2SiO_3 + CO_2.$$

Uebergießt man die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser und Salzsäure, so löst sich das überschüssige Alkalicarbonat unter Aufbrausen zu Alkalichlorid, das gebildete Metalloxyd zum entsprechenden Chlormetall, während das Alkalisilicat theils gallertige Kieselsäure, theils lösliche neben der Chlorverbindung des Alkalimetalls liefert.

Soll die Kieselsäure quantitativ bestimmt werden, so muß, ob man jetzt das Silicat direct mit Salzsäure zerlegt hat, oder weil es direct nicht zerlegbar ist, nach vorherigem Aufschließen mit der Salzsäure zur Trockne gebracht und der Trockenrückstand einige Zeit auf etwa 110° erhitzt werden, um den löslichen Antheil der Kieselsäure in den unlöslichen Zustand überzuführen. Wird die Masse nun nach dem Erkalten, mit Salzsäure befeuchtet, in Wasser aufgenommen und filtrirt, so bleibt Kieselsäure als weißes sandiges Pulver zurück, welches nach vollständigem Auswaschen und Glühen Siliciumdioxyd darstellt, dessen Menge durch Wägung zu bestimmen, und das durch sein Verhalten in der Boraxperle als SiO_2 zu erkennen ist.

II.

Chemie der Metalle.

Die Eintheilung der Elemente in Nichtmetalle und Metalle ist eine althergebrachte, aber willkürliche. Es läßt sich nicht ein einziger durchgehender Unterschied angeben, welcher die eine dieser künstlich geschaffenen Classen von der anderen scharf trennt, weder ein physikalischer noch ein chemischer. So lange die Kenntniß der Grundstoffe und ihrer Verbindungen noch nicht sehr weit fortgeschritten war, war es vielleicht gerechtfertigt, jene Elemente, die in hervorragendem Maße ähnliche äußere Merkmale zeigen, wie etwa Eisen, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, die demnach Metallglanz und ein höheres specifisches Gewicht als 6 besitzen, die Wärme und die Elektricität gut leiten, dehnbar sind u. s. w., als Metalle in eine große Gruppe zusammenzufassen. Aber selbst diese Eigenschaften finden sich nicht immer vereinigt. Wir wissen, daß der Graphit zwar Metallglanz und gutes Leitungsvermögen gegen Elektricität, keineswegs aber die Eigenschaften der Dehnbarkeit, des hohen specifischen Gewichtes und eines guten Leitungsvermögens gegenüber der Wärme aufweist; es ist auch wirklich noch Niemandem eingefallen, den Graphit unter die Metalle zu rechnen. Das Tellur leitet zwar die Wärme gut, sein Metallglanz ist ein ausgezeichneter, indes ist es spröde und erreicht die gewöhnlichen Metalle in seinem specifischen Gewichte nicht. Das Antimon ist zwar über sechsmal schwerer wie Wasser, sein äußeres Aussehen ist vollkommen metallisch, es leitet Elektricität und Wärme, aber es geht ihm die Festigkeit der vulgären Metalle ab. Man konnte beim Tellur und Antimon eine Zeit lang im Zweifel sein, ob sie als metallische oder nichtmetallische Elemente anzusehen sind, so nahe kommen sie in ihren äußeren Eigenschaften den metallartigen Grundstoffen.

Wenn man vom Metallglanze spricht, muß man fast unwillkürlich an das glänzende Aussehen des polirten Stahles, Kupfers, Silbers, Goldes und Platins denken; und doch existiren diese Metalle im Zustande feinster Vertheilung in einer Form, in der ihnen der Metallglanz vollkommen

abhanden gekommen ist. Der Laie wäre gewiß sehr verwundert, wenn man ihm ein gewisses rußähnliches, schwarzes, stark abfärbendes Pulver als metallisches Platin präsentiren würde, wesentlich identisch mit jenem silberähnlichen Metalle, das er in compacter Form als Platinmünzen, als Blech und Draht zu sehen gewöhnt ist; und doch ist das Platinmohr nichts anderes als fein vertheiltes Platin. Die dunkle Zeichnung der gewöhnlichen Photographien, welche auch nicht die Spur eines metallischen Reflexes zeigt, wird durch feinste Partikelchen metallischen Silbers bedingt, die das Licht in dem bromsilberhältigen Ueberzuge der photographischen Papiere zur Ausscheidung bringt, und in derselben unscheinbaren Form, also glanzlos, können wir, wenn es uns darauf ankommt, auch Eisen, Kupfer und andere Metalle gewinnen.

Es ist wohl richtig, daß sehr viele Metalle ein hohes specifisches Gewicht besitzen. So ist Iridium 22mal, das Gold 19mal schwerer wie Wasser, und das specifische Gewicht des Kupfers und Eisens übertrifft das des Wassers um das Sieben- bis Achtfache. Die specifischen Gewichte des Bleies, Zinns, Silbers, Quecksilbers, sowie den meisten anderen, dem Laien bekannten Metalle liegen zwischen diesen Grenzwerten. Doch wer gewöhnt ist, sich aus Metall gefertigte Gegenstände immer als sehr gewichtig vorzustellen, wird erstaunt sein, sich beim Heben eines compacten Aluminiumbarrens in der Größe etwa eines Litergefäßes gar nicht sehr anstrengen zu müssen. Er hebt damit nur das Gewicht von ungefähr 3 Kilogramm, während derselbe Gegenstand, aus Eisen gefertigt, nicht viel weniger als 10 Kilogramm schwer wäre. Das Aluminium ist nur 2·7mal schwerer wie Wasser. Ja, wir kennen sogar ein Metall, dessen specifisches Gewicht fast nur die Hälfte von dem des Wassers beträgt, es ist dies das Lithium.

Der Starrheit und Festigkeit des glasharten Stahles steht nicht bloß das wenig feste, weiche Blei gegenüber, auch Gold und Silber sind in vollkommen reinem Zustande so weich und wenig widerstandsfähig, daß man sie durch Legirung mit anderen Metallen erst härter machen muß, um sie zu einem zum Gebrauche geeigneten Materiale zu machen. Das Quecksilber ist sogar bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und Kalium und Natrium lassen sich zwischen den Fingern kneten wie Wachs.

Metallglanz, hohes specifisches Gewicht und große Festigkeit kommen demnach durchaus nicht allen Elementen unter allen Umständen zu, die sich in ihren übrigen Eigenschaften als Metalle erweisen.

Mit einem Worte, eine consequente Eintheilung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle auf Grund ihres physikalischen Verhaltens ist nicht durchführbar, ebensowenig, wie etwa eine widerspruchslose Classificirung der blüthentragenden Pflanzen nach dem Linné'schen Systeme, welches nur die Zahl der Fortpflanzungsorgane berücksichtigte, sich als haltbar erwiesen hat, ebensowenig, als sich die Thiere scharf in Wirbelthiere und wirbellose haben unterscheiden lassen. So hart mitunter auf den ersten Blick die

Gegensätze in der Natur aufeinander zu stoßen scheinen, hat die tiefergehende Naturkenntniß doch immer wieder und wieder gezeigt, daß zwischen die verschiedenartigsten Erscheinungen eines Gebietes unzählige, ganz unmerklich abgestufte Uebergänge vermittelnd eintreten.

Auch wenn wir specifisch chemische Eigenschaften der Elemente in Hinsicht auf ihre Verwendbarkeit zur Classificirung in Metalle und Nichtmetalle betrachten, und vielleicht dann gerade am meisten, kommen wir zur Ueberzeugung, daß diese Eintheilung durchaus keine natürliche, die genaue Abgrenzung eine unmögliche ist.

Es ist wohl richtig, daß die Oxyde der meisten Elemente, die man als nichtmetallische ansieht, sich mit Wasser, wie wir ja gesehen haben, zu Säuren verbinden, im Gegensatze zu den Sauerstoffverbindungen der meisten als Metalle bezeichneten Grundstoffe, welche, mit Wasser verbunden, Basen liefern. Was aber sollen wir mit dem Antimon anfangen? Sollen wir es unter die Nichtmetalle einreihen, weil sein Trioxyd ein basisches ist, wie die Existenz des Antimonsulfats $Sb_2(SO_4)_3$ beweist, oder haben wir es in die Reihe der Metalle zu stellen, weil sein Pentoxyd mit Wasser die Antimonsäuren liefert? Gerade das Antimon ist geeignet, den pedantischen Systematiker in Verlegenheit zu bringen, denn das Antimontrioxyd tritt starken Säuren gegenüber als basisches Oxyd auf, und eben dieselbe Verbindung liefert mit starken Basen die Salze der antimonigen Säure; es muß demnach als ein gleichzeitig basisches und saures Oxyd angesehen werden. Etwas Aehnliches finden wir bei Elementen, an deren entschieden metallischem Charakter der Laie kaum zweifelt. Das Bleihydroxyd ist eine ganz ausgesprochene Base; es liefert Salze nicht bloß mit starken Säuren wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, sondern auch mit unvergleichlich schwächeren Säuren: mit der Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Milchsäure, Benzoësäure u. s. w. Und doch begegnen wir Verbindungen, die sich beim Zusammentreffen von Bleihydroxyd mit starken Basen bilden, und in welchen es ganz offenbar als Säure fungirt. Dahin gehört beispielsweise das Bleioxydkalium, $Pb(OK)_2$. Aehnliches ließe sich von den Hydroxylverbindungen des Zinks, Aluminiums und des Chroms sagen. Den Salzen, die sich mit Säuren bilden, stehen andere salzartige Verbindungen gegenüber, welche durch Wechselwirkungen mit starken Basen aus ihnen hervorgehen. Dem Zinksulfat, Aluminiumsulfat, Chromsulfat gegenüber sind Verbindungen wie Zinkoxydkalium, Aluminiumoxydkalium, Chromoxydkalium bekannt. Diese Metallbasen sind gleichzeitig auch schwache Metallsäuren. Wir begegnen überdies nicht gerade selten auch anderen Metallsäuren von sogar stark ausgesprochen saurer Natur, der Mangansäure, H_2MnO_4, der Uebermangansäure, $HMnO_4$, der Chromsäure, H_2CrO_4, der Vanadin-, Molybdän-, Wolfram-Säure u. a. m.

Man kann demnach für die Oxyde der Nichtmetalle ebensowenig die Fähigkeit, mit Wasser Säuren, als für die der Metalle, Basen zu bilden, ausschließlich in Anspruch nehmen.

Man kann indes von der Unstichhältigkeit einer solchen Eintheilung recht wohl überzeugt sein und dennoch aus Gründen der Bequemlichkeit und Uebersichtlichkeit sich bemüssigt finden, dieselbe beizubehalten. Es genügt dazu, daß eine solche Classification wenigstens im Ganzen und Großen Gleichartiges zusammenfaßt und Ungleichartiges trennt. Wir haben daher auch hier, dem allgemeinen Gebrauche folgend, die Eintheilung der Elemente in Nichtmetalle und Metalle beibehalten. Der Leser muß aber jederzeit, wenn wichtigere Gründe dazu Veranlassung geben, mit uns bereit sein, sich über diese künstlich aufgerichtete Grenzmarke hinwegzusetzen.

Eintheilung der Metalle.

Aehnlich wie bei den Nichtmetallen können auch nach dem gleichartigen chemischen und zum Theile auch physikalischen Verhalten die Metalle zu natürlichen Familien gruppirt werden, die wir hier gleichzeitig mit der Charakteristik einer jeden derselben folgen lassen.

1. Die Gruppe der Alkalimetalle.

(Lithium)*), Natrium, Kalium, (Rubidium), (Cäsium). Diese Metalle sind sämmtlich einwertig und bilden demzufolge Verbindungen von der allgemeinen Zusammensetzung:

$$\underset{I}{M}_2O,\ \underset{I}{M}_2S,\ \underset{I}{M}Cl,\ \underset{I}{M}(OH),\ \underset{I}{M}(SH)\ \text{u. s. w.}$$

Außer ihren Monoxyden $\underset{I}{M}_2O$, liefern sie auch Peroxyde der Formel $\underset{II}{M}_2O_2$ und $\underset{II}{M}_2O_4$, welche indes schon mit Wasser in der Wärme einen Theil ihres Sauerstoffes abgeben, indem die Monoxyde entstehen, die sich jedoch sofort mit dem Wasser zu den Hydroxyden $\underset{I}{M}(OH)$ verbinden. Die Vereinigung der Monoxyde mit Wasser erfolgt unter starker Wärmeentwicklung. Die so entstehenden Alkalihydroxyde sind im Wasser außerordentlich leicht löslich; sie sind die stärksten Basen, die wir kennen. Sie ziehen an der Luft begierig Kohlendioxyd an und gehen dadurch in die zugehörigen neutralen Carbonate $\underset{I}{M}_2CO_3$ über. Die Salze dieser Metalle sind bis auf wenige Ausnahmen in Wasser — zum Theile sogar sehr leicht — löslich. Fast unlöslich sind bloß das saure Natriumpyroantimonat, $Na_2H_2Sb_2O_7$, und das Kaliumsilicofluorid K_2SiFl_6, sehr schwer löslich das saure wein-

*) Bei dieser Aufzählung sollen die selten vorkommenden Metalle, die zum großen Theile noch nicht genügend studirt sind und kein nennenswertes praktisches Interesse bieten, eingeklammert werden. Sie werden in diesem Werke nur flüchtige oder überhaupt keine Erwähnung finden.

saure Kalium (der gewöhnliche Weinstein), $KHC_4H_4O_6$, so wie die sauren Salze des Kaliums und Natriums mit der Oxalsäure, $C_2O_4H_2$. Die freien Metalle selbst sind außerordentlich leicht oxydabel, so daß sie unter Steinöl aufbewahrt werden müssen, um sie vor Luftsauerstoff zu schützen, und daß sie das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Wasserstoff in heftigster Weise zersetzen. Sie sind in einer sauerstofffreien Atmosphäre verhältnißmäßig leicht flüchtig, so daß sie ohne Schwierigkeit destillirt werden können.

Die Metalle selbst, sowie ihre Verbindungen ertheilen nichtleuchtenden*) heißen Flammen charakteristische Färbungen: Lithium purpurroth, Natrium gelb, Kalium violett, Rubidium violett, Cäsium blauviolett. Durch die Flammenfärbungen lassen sich die minimalsten Mengen von Verbindungen dieser Metalle erkennen. Noch sicherer gelingt ihre Unterscheidung, wenn man die gefärbten Flammen nicht mit freiem Auge, sondern durch das Spectroskop betrachtet.**) Man sieht dann bei Beobachtung der Natriumflamme eine einzige glänzend gelbe Linie, die bei sehr guten Instrumenten allerdings in zwei ungemein nahe liegende aufgelöst erscheint. Das Kaliumspectrum ist hauptsächlich durch eine intensiv rothe und blaue Linie, das Spectrum des Lithiums durch eine rothe und eine rothgelbe Linie gekennzeichnet, während das des Rubidiums neben schwächeren Linien in Roth, Gelb und Grün zwei naheliegende in Blau und das des Cäsiums gleichfalls neben rothen, gelben und grünen zwei intensiv blaue Streifen zeigt. Die Lage dieser Linien innerhalb des Spectrums ist bloß abhängig von der Natur des Metalls und von der Beschaffenheit der brechenden Prismen im Spectroskope. Bleibt diese ungeändert, so erscheinen die Linien immer unveränderlich an bestimmten Stellen des Spectrums. Da überdies die charakteristischen Linien eines jeden Metallspectrums — die Leitlinien — genügend weit von denen eines anderen abstehen, um gleichzeitig neben ihnen beobachtet werden zu können, so gelingt es vermittelst des Spectroskopes, die Alkalimetalle auch in Gemischen, welche mehrere derselben enthalten, gewissermaßen mit einem Blicke zu erkennen.

Die Spectra, welche die durch Verbindungen der Alkalimetalle gefärbten Flammen erzeugen, enthalten niemals breite Bänder, sondern stets, wenn der Spalt, durch den das Licht in das Instrument fällt, eng ist, feine Linien. Durch vielfältige Beobachtung ist festgestellt worden, daß die Linienspectra den Elementen selbst und nicht ihren Verbindungen zukommen.

2. Die Gruppe der Erdalkalimetalle.

Calcium, Strontium, Baryum. Diese Elemente sind zweiwertig, ihre Verbindungen demnach nach der allgemeinen Formel $\underset{II}{M}Cl_2$, $\underset{II}{M}O$, $\underset{II}{M}S$,

*) d. h. ähnlich wie Spiritus brennend.

**) Siehe Physik.

$\underset{II}{M}(OH)_2$, $\underset{II}{M}(SH)_2$ u. s. w. zusammengesetzt. Die freien Metalle sind noch immer sehr leicht oxydirbar, jedoch bei weitem weniger wie die Alkalimetalle. Auch sie zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zwar lebhaft aber nicht heftig. An vollkommen trockener Luft sind sie haltbar, an feuchter oxydiren sie sich rasch. Nur vom Baryum ist ein Hyperoxyd BaO_2 bekannt, welches sich mit Wasser zu einem Hydrate verbindet. Die Monoxyde der Erdalkalimetalle verbinden sich mit Wasser unter starker Erwärmung zu den Hydroxyden. Diese sind noch immer sehr starke Basen, aber im Wasser bei weitem weniger löslich als die der Alkalimetalle, zum Theile sogar schwer löslich. Die Oxyde besitzen erdige Beschaffenheit, und wegen ihrer stark alkalischen Eigenschaften werden sie alkalische Erden genannt. Von den Salzen der Erdalkalimetalle sind die Halogenverbindungen, Nitrate, chlorsauren Salze, Hydrosulfide und viele andere in Wasser löslich, sehr viele hingegen auch unlöslich oder schwer löslich; so die Fluoride, Carbonate, Sulfate, Phosphate, Silicate. So wie die Alkalisalze sind auch die Erdalkalisalze ungefärbt, wenn die Säuren, aus denen sie entstanden, keine Färbung besitzen. In Form der Chloride besitzen auch diese Elemente die Fähigkeit, die nichtleuchtende Flamme charakteristisch zu färben: Calcium gelbroth, Strontium purpurroth, Baryum gelbgrün. Die Spectra dieser Flammen sind indes beiweitem linienreicher als die der Erdalkalimetalle.

3. Magnesiumgruppe.

(Beryllium), Magnesium, Zink, (Cadmium). Diese Metalle sind zweiwertig und immerhin so flüchtig, daß sie selbst im Großen destillirt werden können.

Sie oxydiren sich an der Luft nur oberflächlich, verbrennen aber beim Erhitzen mit glänzender Lichterscheinung. Sie zersetzen das Wasser erst bei höherer Temperatur. Sie liefern nur einerlei Oxyde $\underset{II}{M}O$ und diesem entsprechende Hydroxyde $\underset{II}{M}(OH)_2$, die einen sowohl wie die anderen in Wasser unlöslich. Die Oxyde besitzen nicht oder kaum mehr die Fähigkeit, sich mit Wasser zu verbinden. Die Hydroxyde sind zwar ausgesprochene Basen, stehen aber als solche gegenüber den analogen Verbindungen der vorhergehenden Gruppen zurück. Andererseits fungiren sie zum Theile als schwache Säure, indem eines von ihnen, das Zinkhydroxyd, sich mit den Basen der Alkaligruppe zu salzartigen Verbindungen $\underset{II}{Zn}(O\underset{I}{M})_2$ vereiniget.

Sulfate, Nitrate, Chloride und viele andere Salze der Metalle dieser Gruppe sind löslich, unlöslich hingegen die Carbonate, Phosphate und Silicate. Während die Alkalimetalle durch Erhitzen kaum, die kohlensauren Salze der Erdalkalien zum Theile sehr schwer und nur das Calciumcarbonat

vollständig bei Gelbglut in die entsprechenden Oxyde und Kohlendioxyd zerlegt werden, erfolgt die Dissociation der Carbonate der Magnesiumgruppe schon bei mäßiger Glühhitze rasch und vollkommen.

4. Die Aluminiumgruppe.

Aluminium, (Indium), (Gallium). Diese Elemente sind bereits schwierig oxydirbar und nach der Zusammensetzung ihrer Oxyde $M_2 O_3$ scheinbar dreiwertig. Da jedoch das Moleculargewicht ihrer Chloride, aus der Dampfdichte abgeleitet, der Formel $M_2 Cl_6$ entspricht, müssen in den Molecülen der Verbindungen dieser Metalle immer zwei durch eine Valenz verbundene Metallatome angenommen werden, woraus weiterhin die Vierwertigkeit derselben folgt, wie aus der unter dieser Voraussetzung construirten Structurformel zu ersehen ist:

$$\begin{array}{c} \overset{IV}{M} \equiv Cl_3 \\ | \\ \underset{IV}{M} \equiv Cl_3 \end{array}$$

Eigenthümlich ist dieser Gruppe die Fähigkeit der Alaunbildung. Unter Alaunen versteht man Verbindungen der Sulfate gewisser Metalle mit Alkalisulfaten, welche immer 24 Molecüle Krystallwasser enthalten und in Octaëdern oder auch in Combinationen von Octaëdern und Würfeln krystallisiren. Ihre Zusammensetzung entspricht im allgemeinen dem Ausdrucke

$$\underset{IV}{M_2}(SO_4)_3 . \underset{I}{M_2} SO_4 + 24\ H_2 O.$$

Die Hydroxyde $\underset{IV}{M_2}(O H)_6$ sind in Wasser vollkommen unlöslich und schwache Basen. Den Alkalien gegenüber verhalten sie sich wie schwache Säuren. Sie können nicht durch directe Vereinigung der Oxyde und des Wassers gewonnen werden.

5. Die Cergruppe.

In dieser finden wir merkwürdigerweise ausschließlich seltene Metalle: (Cer), (Neodym), (Praseodym), (Lanthan), (Yttrium), (Terbium), (Erbium), (Scandium), (Ytterbium), (Thulium) und die noch sehr zweifelhaften Elemente: (Holmium), (Mosandrium), (Decipium), (Philippium).

Die Sauerstoffverbindungen sind Sesquioxyde, d. h. sie entsprechen der Formel $M_2 O_3$*). Die Hydroxyde sind schwache Basen. Neben den Sesqui-

---

*) Sesqui = anderthalb.

oxyden treten auch bei einzelnen Metallen dieser Gruppe Hyperoxyde der Formel MO_2 auf, welche einen Theil ihres Sauerstoffes verhältnißmäßig lose gebunden enthalten. Diese Gruppe ist nur sehr unvollkommen studirt, zum Theile wegen des seltenen Vorkommens der hierhergehörigen Verbindungen, zum Theile weil sie, meist gemengt von der Natur dargeboten, bei ihrem oft außerordentlich ähnlichen Verhalten ihrer vollkommenen Trennung ungemein große Schwierigkeiten entgegensetzen.

6. Die Mangangruppe.

Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel. Die Metalle dieser Gruppe werden allgemein als vierwertig angenommen in Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung ihrer Chloride, $\underset{IV}{M_2} Cl_6$, oder Oxyde, $\underset{IV}{M_2} O_3$. Sie zeichnen sich durch große Mannigfaltigkeit ihrer Verbindungsformen aus. Außer den Sesquioxyden kennt man auch Monoxyde, MO (Oxydule), Oxyduloxyde, $M_3 O_4$, Dioxyde, MO_2 und beim Mangan sogar noch sauerstoffreichere Verbindungen. Diesen verschiedenen Oxyden entsprechen analoge Reihen von Verbindungen unter den Halogeniden und sonstigen Salzen. Die Beständigkeit dieser Verbindungsformen wechselt von Metall zu Metall. Beim Kobalt und Nickel sind die Verbindungen der Oxydulreihe allein beständig, die der Sesquioxydreihe zum Theile unbeständig, zum Theile gar nicht erhältlich. Hingegen finden wir beim Eisen die Ferriverbindungen, die dem Eisenoxyd, $Fe_2 O_3$, entsprechen, als die haltbarsten. Beim Mangan endlich erweisen sich je nach Umständen die Manganoverbindungen, die mit dem Manganoxydul correspondiren, oder die Manganiverbindungen, die dem Mangansesquioxyd entsprechen, oder endlich die zu den Oxyden $Mn_2 O_5$ und $Mn_2 O_7$ in Beziehung stehenden Verbindungen der Mangansäurereihe oder Uebermangansäurereihe als die stabilsten. In dieser Gruppe sehen wir bereits bei zwei Metallen die Fähigkeit ausgesprochen, Verbindungen von Säurecharakter zu bilden. Das Eisen ist in die allerdings sehr zersetzlichen eisensauren Salze überführbar und das Mangan liefert die unter gewissen Bedingungen sogar sehr beständigen Salze der Mangansäure und Uebermangansäure. Die Vierwertigkeit der Metalle der Mangangruppe kann nicht in allen Verbindungsreihen aufrecht erhalten werden. Man ist genöthigt anzuerkennen, daß das Mangan sich in seinen sauerstoffreichsten Verbindungen sechs- und achtwertig verhält. Vielleicht, es ist dies aber nicht gewiß, sind die Elemente dieser Gruppe in der Oxydulreihe bivalent.

7. Die Chromgruppe.

Chrom, (Molybdän), (Wolfram), (Uran). Ihr hervorstechendstes Charakteristikum ist die Fähigkeit, säurebildende Trioxyde, $\underset{VI}{M}O_3$, zu liefern, von

welchen die Salze der entsprechenden Metallsäuren, $\underset{I}{M_2}\underset{VI}{M}O_4$, abzuleiten sind. Diese Salze können in mancher Beziehung den Sulfaten an die Seite gesetzt werden. Die Elemente der Chromgruppe bilden darum gewissermaßen die Fortsetzung der Sauerstoff- (oder Schwefel-) Gruppe.

8. Vanadingruppe.

(Vanadin), Wismuth, (Tantal,) (Niobium). Diese Gruppe schließt sich mit Rücksicht auf die Zusammensetzung ihrer säurebildenden Pentoxyde der Stickstoffgruppe an.

9. Die Zinngruppe.

Zinn, (Titan), (Zirconium), (Thorium). Durch ihre flüchtigen Tetrachloride, $\underset{IV}{M}Cl_4$, und ihre Dioxyde, $\underset{IV}{M}O_2$, erscheinen die Metalle der Gruppe sämmtlich vierwertig und als zusammengehörig mit Kohlenstoff und Silicium. Auf die Aehnlichkeit mit dem letzteren weisen auch die Doppelfluoride hin, die den Silicofluoriden analog zusammengesetzt sind.

10. Die Bleigruppe.

Blei, (Thallium). Das erstere erinnert durch sein basisches Oxyd, PbO, sowie durch die Schwerlöslichkeit seines Sulfats an die Gruppe der Erdalkalimetalle, das letztere durch sein Oxyd Tl_2O und Hydroxyd $TlOH$, an die Alkalien, denen es auch insoferne gleicht, als sein Sulfat mit den Sulfaten der Aluminiumgruppe einen Alaun bildet. In der Schwerlöslichkeit der Halogenverbindungen (die Fluoride ausgenommen) stimmen beide überein. Das Blei tritt zwei- und vierwertig auf, das Thallium scheinbar ein- und dreiwertig. Vielleicht ergibt sich in Zukunft aus dem genaueren Studium flüchtiger Thalliumverbindungen die Vierwertigkeit dieses Metalles.

11. Die Kupfergruppe.

Kupfer, Quecksilber, Silber. Die Metalle dieser Gruppe zeigen in der Reihenfolge, wie sie aufgezählt wurden, stufenweise abnehmende Oxydirbarkeit. Während das Kupfer sich bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr allmählich und dann auch nur oberflächlich mit einer Oxydschichte bekleidet, bei höherer Temperatur aber leicht zu Kupferoxydul, Cu_2O, und weiterhin zu Kupferoxyd, CuO, verbrannt wird, ist das Quecksilber und das Silber unter gewöhnlichen Umständen vollkommen luftbeständig, letzteres auch bei hohen

Temperaturen. Das Quecksilber vermag bei mäßigem Hitzegrad Sauerstoff zu Quecksilberoxyd zu binden, gibt ihn aber schon in gelinder Glühhitze wieder vollständig ab. Das Oxyd des Silbers kann nur auf indirectem Wege erhalten werden und ist äußerst leicht zersetzlich. Wie das Kupfer zwei Reihen von Verbindungen bildet, für deren eine — die Cuproreihe — das erwähnte Kupferoxydul, und die andere — die Cuprireihe — das Kupferoxyd typisch ist, so kennt man auch zwei Gruppen von Quecksilberverbindungen, Mercuro- und Mercuriverbindungen, die den entsprechenden Kupferverbindungen analog zusammengesetzt sind. $Cu_2\,Cl_2$, Kupferchlorür und $Hg_2\,Cl_2$, Quecksilberchlorür gehören der Cupro-, beziehungsweise Mercuro-Reihe, $Cu\,Cl_2$, Kupferchlorid, und $Hg\,Cl_2$, Quecksilberchlorid, der Cupri-, beziehungsweise Mercuri-Reihe an. Das Kupferchlorür gleicht dem Quecksilberchlorür nicht bloß in Bezug auf seine Zusammensetzung, es ist auch wie dieses in Wasser unlöslich und damit isomorph. Von Silberverbindungen ist bloß eine Reihe vom Typus des Silberoxydes, Ag_2O, und des Silberchlorides, $Ag\,Cl$ bekannt. Die Silberverbindungen gleichen in ihrer Zusammensetzung und theilweise auch in ihren physikalischen Eigenschaften den Mercuroverbindungen. Nöthigt uns die Existenz der Chloride $Cu\,Cl_2$ und $Hg\,Cl_2$ zur Annahme, daß Kupfer und Quecksilber zweiwertige Metalle sind und ihren chlorärmeren Verbindungen demzufolge die Structurformeln

$$\begin{array}{l} Cu - Cl \\ | \\ Cu - Cl \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} Hg - Cl \\ | \\ Hg - Cl \end{array}$$

zukommen, so werden wir geneigt sein, diese Betrachtungsweise auch auf das Silber zu übertragen und dieses trotz seiner scheinbaren Einwertigkeit für bivalent zu halten. Das Silberoxyd müßte dann als $\begin{array}{l} Ag \\ | \\ Ag \end{array} \!\!> O$, das Chlorsilber als $\begin{array}{l} Ag - Cl \\ | \\ Ag - Cl \end{array}$ gedacht werden.

12. Die Goldgruppe.

Gold, Platin (Palladium, Iridium, wohl auch — obzwar sie sich nicht ganz analog verhalten — die seltenen sogenannten Platinmetalle Rhodium, Ruthenium, Osmium). Gold, Platin, Palladium, Iridium bilden basische Oxyde der empirischen Zusammensetzung MO und theilweise auch Dioxyde und Sesquioxyde, die den Charakter schwacher Säuren aufweisen. Diese Oxyde werden so wie Quecksilber- und Silberoxyd schon durch mäßige Hitze zerlegt. Die Metalle selbst sind nicht direct oxydirbar, eine Eigenschaft, die als Charakteristikon der sogenannten edlen Metalle angesehen werden kann. Sie sind auch sonst gegenüber den meisten chemischen Agentien sehr

widerstandsfähig. Nur mit Chlor und Brom vereinigen sie sich direct. Vereinzelt steht die Fähigkeit des Palladiums, sich, ohne Einbuße an seinem metallischen Charakter zu erleiden, mit Wasserstoff zu verbinden. Rhodium verhält sich in Bezug auf seine Oxydirbarkeit und Zerlegbarkeit des Oxydes durch Hitze ähnlich wie Quecksilber. Ruthenium und Osmium hingegen oxydiren sich leicht; ihre Oxyde sind beständig. Das sauerstoffreichste Osmiumoxyd OsO_4 ist sogar unzersetzt flüchtig, so daß aus seiner Dampfdichte das Moleculargewicht und aus diesem die Achtwertigkeit des Osmiums abgeleitet werden konnte.

Uebersicht der Methoden zur Darstellung der Metalle.

Nur wenige unter den Metallen finden sich in der Natur in freiem (gediegenem) Zustande vor, so die Edelmetalle, das Quecksilber mitinbegriffen, seltener schon Kupfer, Eisen, Wismuth, Nickel, Zinn. Meistens werden sie in Form ihrer Oxyde, Sulfide und verschiedener Salze angetroffen, aus denen sie erst auf künstlichem Wege dargestellt werden müssen. Die Kunst der Darstellung der Metalle und der dieselbe vorbereitenden Operationen wird als Metallurgie bezeichnet. Die Methoden sind je nach der Natur des Metalles und der Beschaffenheit der Verbindung, aus der es dargestellt werden soll, sehr verschieden. Die wichtigsten Darstellungsmethoden sind folgende:

1. Reduction der Oxyde durch Kohle. Nach dieser Methode wird im Großen das Zink, Cadmium, Eisen, Blei, Zinn, Kupfer, ferner das Mangan, Chrom, Kobalt, Nickel, Wolfram, Molybdän, Uran, Wismuth und mehrere andere seltene Metalle dargestellt. Die Kohle verbrennt dabei auf Kosten des Sauerstoffes des Oxydes zu Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Ein Theil des Metalloxydes wird dabei unzweifelhaft durch das vorerst entstandene Kohlenoxyd, das dabei in Kohlendioxyd übergeht, reducirt. Die als Ausgangsmaterial dienenden Oxyde werden entweder als solche von der Natur dargeboten oder müssen erst aus anderen, natürlich vorkommenden, wohl auch künstlich herstellbaren Metallverbindungen gewonnen werden. So werden oft die Metallsulfide durch Erhitzen an der Luft (Rösten) in Oxyde umgewandelt und diese dann reducirt. Der Schwefel verbrennt dabei zu Schwefeldioxyd, welches in vielen Fällen, so bei der Verarbeitung des Schwefelkieses, FeS_2, in nutzbringender Weise zur Fabrikation der Schwefelsäure verwertet wird. So kann man aus Schwefelkies Eisenoxyd und aus diesem metallisches Eisen, aus Bleisulfid, PbS (Bleiglanz), Bleioxyd, PbO (Bleiglätte) und aus diesem Blei gewinnen. Oft endlich verwendet man statt der Oxyde die Carbonate der Metalle, wobei diese durch die Hitze vorerst in Oxyd und Kohlendioxyd, und die ersteren durch die Kohle in Metalle umgewandelt werden. So können das Ferrocarbonat, $FeCO_3$, oder Spatheisenstein, das Zinkcarbonat oder der Galmei, $ZnCO_3$, direct mit Kohle verhüttet (in Metall umgewandelt) werden.

Dieser Methode schließt sich die Darstellung der Alkalimetalle durch heftiges Glühen ihrer Carbonate mit Kohle an.

2. Reduction der Oxyde durch Wasserstoff. Dieses Verfahren wird wegen der Kostspieligkeit des Wasserstoffes und der Umständlichkeit seiner Verwendung niemals zur technischen Darstellung der Metalle verwendet. Es ist jedoch, wenn auch nicht allgemein zur Gewinnung vieler Metalle im Kleinen verwendbar. So können sämmtliche Oxyde der Eisen-, Chrom- und Kupfergruppe, außerdem Blei-, Zinn-, Wismuthoxyd durch Wasserstoff in der Glühhitze in die zugehörigen Metalle übergeführt werden.

3. Reduction der Oxyde durch die Sulfide derselben Metalle. Man bedient sich dieser Methode hauptsächlich bei der Verhüttung des Kupferkieses und des Bleiglanzes. Durch Röstung werden sie theilweise in Oxyde übergeführt und das so erhaltene Gemenge von Oxyd und Sulfid bei Luftabschluß weiter erhitzt. Der Schwefel des Sulfides verbrennt auf Kosten des Sauerstoffes des Oxydes zu Schwefeldioxyd, und das gediegene Metall bleibt zurück.

$$2\,PbO + PbS = SO_2 + 3\,Pb.$$

4. Reduction der Chloride durch Wasserstoff. So kann das Wolfram, Molybdän, Vomadin und Niobium gewonnen werden.

5. Verdrängung eines Metalles aus einer seiner Verbindungen, dem Sulfid, Chlorid, Fluorid, gewissen Doppelfluoriden, durch ein anderes, das ein stärkeres Verbindungsbestreben gegenüber jenen Elementen besitzt, mit welchen das erstere verbunden war. So wird aus Zinnober oder Quecksilbersulfid, HgS, durch Erhitzen mit metallischem Eisen Quecksilber in Freiheit gesetzt unter gleichzeitiger Bildung von Schwefeleisen.

$$HgS + Fe = FeS + Hg.$$

Auf einem ähnlichen Verdrängungsprocesse beruht die Umwandlung des Chlorsilbers oder des Silbersulfats in metallisches Silber durch die Einwirkung von Eisen oder von Zink, welche dabei in die entsprechenden Chloride und schwefelsauren Salze umgewandelt werden. Indem man die Chloride des Calciums, Strontiums, Magnesiums, das Natriumaluminiumchlorid, ferner das Kaliumcirconiumfluorid, Kaliumtitanfluorid mit metallischem Natrium erhitzt, erhält man neben den entsprechenden Natriumverbindungen die freien Metalle.

Allgemeiner bekannt ist die Fähigkeit des Eisens, aus Lösungen von Kupfersalzen metallisches Kupfer niederzuschlagen. Sie wird im Großen zur Gewinnung des Cementkupfers aus Kupfervitriol benützt.

$$CuSO_4 + Fe = Cu + FeSO_4.$$

6. Elektrolyse der Metallverbindungen. Jene Metalle, welche das Wasser leicht zersetzen, können nicht durch Elektrolyse der wässerigen

Lösungen ihrer Salze gewonnen werden, wohl aber, indem man den galvanischen Strom durch die im Schmelzflusse befindlichen wasserfreien Chloride derselben hindurchleitet. So können die Alkalimetalle, die Metalle der Erdalkaligruppe und des Magnesiums gewonnen werden. Die elektrolytische Darstellung der Metalle hat seit Verbesserung der stromerzeugenden Maschinen einen gewaltigen Aufschwung genommen. So werden in neuerer Zeit Zink- und Kupfererze in großen Massen elektrolytisch verarbeitet. Es ist hierzu gar nicht nothwendig, aus den Erzen erst wässerige Lösungen von Salzen der betreffenden Metalle darzustellen, sie werden vielmehr direct der Elektrolyse unterworfen. So wird Zinkblende, zerkleinert und mit Kohle gemischt, in mit Zinkblech ausgekleidete Kufen gebracht und diese mit dem positiven Pol einer dynamo-elektrischen Maschine in Verbindung gesetzt, während der negative Pol in Form einer Zinkplatte in eine Zinkvitriollösung, welche das zerkleinerte Erz bedeckt, eintaucht. So bildet die Kufenwand die positive, die Zinkplatte die negative Elektrode. An der ersteren scheidet sich vorerst SO_4, an der letzteren Zn als Jon aus. SO_4, für sich nicht existenzfähig, setzt sich mit Wasser sofort zu Sauerstoff und Schwefelsäure um.

$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O.$$

Die Schwefelsäure zersetzt einen Theil der Zinkblende zu Schwefelwasserstoff und Zinkvitriol, während ein anderer Theil der Blende durch den an der negativen Elektrode auftretenden Sauerstoff direct zu Zinksulfat oxydirt wird. Am positiven Pol wird demnach das Erz durch die secundäre Wirkung des Stromes fortwährend in Zinksulfat umgewandelt, welches in Lösung geht und durch den Strom immer wieder in Zn und SO_4 zerlegt wird. Alles ausgeschiedene Zink lagert sich auf der als negative Elektrode eingehängten Zinkplatte ab. Die zugemischte Kohle soll die Stromleitung von einem Erztheilchen zum anderen und zur Kufenwand vermitteln. Sie hat denselben Effect, als ob man der positiven Elektrode, deren Fortsetzung sie gewissermaßen bildet, eine sehr große, das Erz überall berührende Oberfläche gegeben hätte. In ähnlicher Weise erfolgt die elektrolytische Gewinnung des Kupfers aus Kupferkies. Die Elektrolyse von Metallsalzlösungen hat in der Galvanoplastik ausgedehnte Anwendung gefunden.

7. Selbst dann, wenn die Metalle im freien Zustande vorgefunden werden, bedarf es zu ihrer Abscheidung von dem tauben Gesteine, innerhalb dessen sie in mehr oder weniger fein vertheiltem Zustande enthalten sind, gewisser Kunstgriffe theils chemischer, theils mechanischer Art. Das Ausschmelzen oder das »Aussaigern«, z. B. des Wismuths, aus seinen Erzen, das »Waschen« des Goldes und des Platins, das Amalgamiren des silber- und goldhältigen Gesteins, sind ausschließlich mechanische Operationen. Beim Waschen des Goldes werden die leichteren Gesteinstheilchen und Sandpartikelchen durch heftig bewegtes Wasser hinweggeschwemmt, während das schwere Gold in den Waschapparaten liegen bleibt. Beim Amalgamirungsver-

fahren werden zerkleinerte, das Gold oder Silber enthaltende Erze vermittelst rotirender Trommeln mit Quecksilber in innige Berührung gebracht, welches die zu gewinnenden Metalle auflöst und bei der darauf folgenden Destillation als Rückstand hinterläßt. Silbererze, welche das Silber nicht in metallischem Zustande enthalten, müssen vorerst einem der früher erwähnten Reductionsverfahren unterzogen werden, bevor man sie der Amalgamation unterwirft. Diesen mechanischen Verfahrungsarten gegenüber steht das neuerdings in der Metallurgie des Goldes zur Anwendung gekommene sogenannte Chlorverfahren. Das Gold wird durch die Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Wasser in lösliches Goldchlorid umgewandelt, dieses durch Wasser vollständig ausgezogen und aus der wässerigen Lösung desselben durch ein Reductionsmittel das Gold in metallischem Zustande niedergeschlagen.

Einige andere, mehr specifische metallurgische Operationen sollen später bei der Besprechung der einzelnen Metalle beschrieben werden.

Die Metallverbindungen und die Methoden ihrer Darstellung.

a) Die Metalloxyde. Wir wissen bereits, daß sehr viele Metalle mehrere Oxyde bilden, daß man die sauerstoffärmsten als Oxydule, sauerstoffreichere schlechtweg als Oxyde, dazwischenliegende als Oxyduloxyde, solche, die einen Theil ihres Sauerstoffes lose gebunden enthalten und dabei nicht die Fähigkeit besitzen, mit Wasser Basen oder Säuren zu bilden, als Hyperoxyde oder Superoxyde, und endlich die sauerstoffreichsten, die gleichzeitig säurebildende Oxyde sind, als Anhydride der entsprechenden Metallsäuren bezeichnet. Jedes Metall bildet wenigstens ein Oxyd, das sich mit Wasser zu einer Base verbindet, manche deren auch zwei. So kennen wir nur ein basisches Oxyd bei den Metallen der Alkali-, der Erdalkali-, der Magnesium-, der Aluminiumgruppe, beim Kobalt, Nickel, Blei, Silber. Das Mangan bildet zwei solcher Oxyde: MnO, Manganoxydul und Mn_2O_3, Manganoxyd; ähnlich das Eisen. Die basischen Oxyde des Kupfers sind: das Kupferoxydul, Cu_2O, und das Kupferoxyd, CuO, die des Quecksilbers: das Quecksilberoxydul, Hg_2O, und Quecksilberoxyd, HgO, die des Chroms: das Chromoxydul, CrO, und Chromoxyd, Cr_2O_3. Aehnliche Verhältnisse finden sich auch bei anderen Metallen, die hier nicht angeführt sind. Den verschiedenen basischen Oxyden eines Metalls entsprechen verschiedene Hydroxyde und diesen wiederum verschiedenen Reihen von Salzen. Man pflegt jene Salze, die sich von den sauerstoffärmeren basischen Oxyden ableiten, nach der älteren Bezeichnungsweise als Oxydulsalze, und die zu den Oxyden in Beziehung stehenden als Oxydsalze zu bezeichnen. In neuerer Zeit hat eine andere Bezeichnungsweise allgemein Eingang gefunden. Die Bezeichnung der Verbindungen der Oxydulreihe enthält dieser zufolge den Namen des betreffenden Metalls mit einem angehängten o, die der Oxydreihe mit einem angehängten i, wohl auch

mit der angehängten Silbe id. So spricht man von Mangano- und Mangani-, von Ferro- und Ferri- oder Ferridverbindungen.

Unter Ferrosulfat versteht man jenes schwefelsaure Salz, welches direct oder indirect auf das Eisenoxydul $Fe\,O$ zurückgeführt werden kann, also $Fe\,SO_4$. Unter Ferridsulfat hingegen das Salz $Fe_2\,(SO_4)_3$, das sich vom Eisenoxyd $Fe_2\,O_3$ ableitet.

Die Darstellung der Oxyde kann auf sehr mannigfaltige Weise erfolgen.

1. Durch directe Vereinigung mit Sauerstoff. Alle Metalle, ausgenommen die edlen, vereinigen sich direct mit Sauerstoff entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur wie die Metalle der Alkaligruppe, der Erdalkaligruppe, oberflächlich auch Zink, Kupfer, Eisen, Blei und viele andere oder bei erhöhter Temperatur. Die bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehende Oxydation des Eisens, welche nur an feuchter Luft erfolgt, führt zur Bildung des Eisenrostes, der indes nicht ein reines Eisenoxyd, sondern ein wasserhältiges darstellt. Die oberflächliche Oxydation der unedlen Metalle bewirkt ein allmähliches Mattwerden ihrer vorher glänzenden Oberfläche. Diese Oxydschichte ist es auch, welche die Vereinigung von Stücken solcher Metalle durch Löthen verhindern würde, falls man nicht durch Anwendung solcher Substanzen, die fähig sind die Oxyde zu lösen und so von der Löthstelle wegzuschaffen, dieser Schwierigkeit begegnen würde. Solche Substanzen sind Borax, Chlorzink, Salmiak.

Bilden die Metalle beständige Sesquioxyde und Monoxyde, so oxydiren sie sich bei höherer Temperatur mit Vorliebe zu den Oxyduloxyden $M_3\,O_4$, so das Eisen und Mangan. Die Monoxyde MO jener Metalle, welche Superoxyde der Formel MO_2 liefern, nehmen bei mäßig starkem Erhitzen an der Luft Sauerstoff auf und verwandeln sich entweder in die Dioxyde oder in eine Verbindung der Monoxyde und Dioxyde. So kann aus Baryumoxyd Baryumdioxyd, aus Bleioxyd die Mennige, $Pb_3\,O_4$, oder $2\,Pb\,O + Pb\,O_2$ gewonnen werden. Die so erhaltenen Producte geben indes bei stärkerem Erhitzen den hyperoxydischen Sauerstoff wieder ab.

2. Durch Zersetzung der Nitrate. Die Nitrate sämmtlicher unedler Metalle werden durch entsprechend starkes Glühen in ihre Oxyde übergeführt, wobei in der Regel vorerst ein Theil des Sauerstoffes des salpetersauren Salzes entweicht unter gleichzeitiger Bildung von salpetrigsauren Salzen und diese weiterhin in die Oxyde und in Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, wohl auch in Sauerstoff und freien Stickstoff zerfallen; z. B.:

$$a)\quad Ba\,(NO_3)_2 = Ba\,(NO_2)_2 + O_2$$
$$b)\quad Ba\,(NO_2)_2 = Ba\,O + N_2 + 3\,O.$$

3. Durch Erhitzen der Hydroxyde vieler Metalle werden neben Wasser die entsprechenden Oxyde gebildet. Dieses Verfahren ist nicht anwendbar in der Alkaligruppe und beim Baryum, weil deren Hydroxyde äußerst beständige Verbindungen sind, und ebensowenig bei den edlen Metallen

wegen der Unbeständigkeit ihrer Oxyde in der Hitze. Bei allen anderen Metallhydroxyden ist sie anwendbar.

4. Durch Glühen der Carbonate. Während die kohlensauren Salze der Alkalimetalle des Baryums und Strontiums gar nicht oder nur äußerst schwierig und dann nur theilweise in der Glühhitze in Oxyd und Kohlendioxyd zerfallen, erfolgt diese Dissociation mehr oder weniger leicht bei den neutralen Carbonaten aller anderen Metalle. In der Gelbglühhitze beim Calciumcarbonat (Kalkbrennen), schon bei Rothgluth oder sogar unterhalb derselben bei den Carbonaten des Magnesiums, Zinks, Mangans, Kupfers, Eisens, Bleies u. s. w. Silbercarbonat liefert dabei nicht das Oxyd, sondern wegen Zersetzlichkeit desselben das Metall. Da die Bicarbonate beim Erhitzen sehr leicht unter Verlust von Kohlendioxyd und Wasser in die neutralen Carbonate übergehen, so gilt das Gesagte auch von diesen Verbindungen.

5. Die Salze aller Metalle, ausgenommen die der Alkaligruppe, der Gruppe der Erdalkalimetalle und der edlen Metalle, deren Säure sauerstoffhältig und flüchtig ist, hinterlassen beim Glühen das entsprechende Metalloxyd. So die Sulfate, die chlorsauren Salze, die Nitrate, die Carbonate, hingegen nicht die Phosphate, Borate, Silicate. Die Salze organischer Säuren hinterlassen, wenn das Glühen unter Luftabschluß erfolgt, oft statt des Oxydes das Metall rein oder gemengt mit Kohle, bei Zutritt von Sauerstoff aber das Oxyd. Dies erklärt sich dadurch, daß hierbei wohl in der Regel in erster Linie gleichfalls Metalloxyd entsteht, dieses aber von den kohlenstoff- und wasserstoffhältigen Zersetzungsproducten der Säure, an welche das Metall gebunden war, reducirt wird. Selbstverständlich ist dies nur dann möglich, wenn die Metalloxyde zu jenen gehören, denen durch Kohlenstoff oder Wasserstoff in der Hitze Sauerstoff entzogen werden kann.

b) Die Metallhydroxyde. Die Hydroxylverbindungen der Metalle sind entweder leicht in Wasser lösliche krystallinische Verbindungen, welche die Fähigkeit besitzen, Krystallwasser zu binden, so die Hydroxyde der Alkalimetalle, oder sie lösen sich weniger leicht, wie das Strontium- und Baryumhydroxyd, oder schwierig, wie das Calcium- und Bleihydroxyd, oder gar nicht, wie die Hydroxyde aller anderen Metalle. Die in Wasser löslichen Hxdroxylverbindungen sind gleichzeitig die stärksten Basen; sie ziehen an der Luft begierig Kohlendioxyd an, dadurch in Carbonate der Metalle übergehend. Bringt man sie mit wässerigen Lösungen der Salze anderer Metalle zusammen, so treten sie an deren Stelle in das Salz ein, indem die entsprechenden unlöslichen Metallhydroxyde meist in Form flockiger Niederschläge oder auch Metalloxyde gefällt werden. Daß die Metallhydroxyde, und welche von ihnen durch Erhitzen in Wasser und Metalloxyde zerfallen, ist bereits früher gesagt worden.

Zur Darstellung der Metallhydroxyde stehen uns hauptsächlich drei Wege offen.

1. Viele Metalloxyde verbinden sich direct und dann unter freiwilligerer Temperaturerhöhung mit Wasser zu den Hydroxyden. Dahin gehören die Oxyde der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle.

$$a) \quad \overset{}{\underset{\mathrm{I}}{M_2}}O + H_2O = 2\,MOH$$

$$b) \quad \underset{\mathrm{II}}{M}O + H_2O = M(OH)_2.$$

2. Alle in Wasser unlöslichen Metallhydroxyde entstehen durch Wechselwirkung der löslichen Metallhydroxyde auf die wässerigen Lösungen der Salze der entsprechenden Metalle. Auch wässerige Ammoniaklösung, von der bereits seinerzeit bemerkt wurde, daß sie das den Alkalihydroxyden analoge Ammoniumhydroxyd NH_4OH enthält, kann zur Fällung der in Wasser unlöslichen Metallhydroxyde aus ihren Salzen verwendet werden.

Diese Darstellungsweise der unlöslichen Metallbasen soll durch folgende Gleichungen illustrirt werden:

$$MgSO_4 + 2\,NaOH = Mg(OH)_2 + Na_2SO_4$$
$$Cu(NO_3)_2 + 2\,KOH = Cu(OH)_2 + 2\,KNO_3$$
$$Al_2Cl_6 + 6\,NaOH = Al_2(OH)_6 + 6\,NaCl.$$

Die Salze jener Metalle, welche überhaupt keine Hydroxyde bilden, z. B. Quecksilber- und Silbersalze, lassen beim Zusammentreffen mit in Wasser löslichen Basen ihre Oxyde fallen. Es gibt eine ganze Anzahl von Metallhydroxyden, welche mit starken löslichen Basen lösliche salzartige Verbindungen eingehen. So das Zinkhydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Bleihydroxyd u. a. m. Bei der Darstellung dieser Hydroxylverbindungen muß daher ein Ueberschuß der löslichen Base vermieden werden. So entsteht zwar aus Zinksulfat und Natriumhydroxyd, wenn diese im Verhältnisse von einem Moleculargewicht des ersteren und zwei Moleculargewichten des letzteren auf einander einwirken, Zinkhydroxyd; sowie man aber vom Natriumhydroxyd mehr hinzufügt, löst sich das Zinkhydroxyd ganz oder theilweise zu der in Wasser löslichen Verbindung Zinkoxydnatrium, $Zn(ONa)_2$, wieder auf. Sehr oft auch kommt es vor, daß bei Anwendung einer geringeren Menge löslicher Base, als zur vollständigen Bildung des unlöslichen Metallhydroxydes nothwendig wäre, basische Salze*) der betreffenden Metalle gebildet werden, z. B.:

$$Fe_2Cl_6 + 4\,NaOH = \underset{\text{basisches Eisenchlorid}}{Fe(OH)_4Cl_2} + 4\,NaCl.$$

Wenn das Metall der fällenden Base mit der Säure des zu zerlegenden Metallsalzes eine unlösliche oder schwer lösliche Verbindung eingeht, so erhält man nicht das reine Metallhydroxyd, sondern ein Gemenge von diesem

*) Siehe Seite 171.

mit dem entsprechenden schwerlöslichen oder unlöslichen Salze. So gibt Baryumhydroxyd, $Ba(OH)_2$, mit Zinksulfat, $ZnSO_4$, einen weißen Niederschlag, welcher aus den beiden unlöslichen Verbindungen $Zn(OH)_2$ und $BaSO_4$ besteht.

Einige an sich in Wasser unlösliche Metalloxyde und Hydroxyde von stark basischem Charakter, so das Magnesiumoxyd, MgO, Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$, und die entsprechenden Zinkverbindungen üben auf die Salze jener Metalle, deren Hydroxyde schwächere Basen sind, eine ähnliche Wirkung aus, wie wasserlösliche starke Basen: Sie scheiden aus ihnen die Metallhydroxyde aus, z. B.:

$$Fe_2Cl_6 + 3MgO + 3H_2O = Fe_2(OH)_6 + 3MgCl_2.$$

Endlich kann auch hier bemerkt werden, daß solche Metalle, welche überhaupt oder in gewissen Verbindungsreihen keine Carbonate bilden, bei Wechselwirkung ihrer in Wasser gelösten Salze mit löslichen, zum Theile auch unlöslichen Carbonaten ihre Hydroxyde ausscheiden, während gleichzeitig freies Kohlendioxyd auftritt.

$$Al_2Cl_6 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = Al_2(OH)_6 + 6NaCl + 3CO_2$$
$$Fe_2Cl_6 + 3H_2O + 3BaCO_3 = Fe_2(OH)_6 + 3BaCl_2 + 3CO_2.$$

3. Die in Wasser leicht löslichen Metallhydroxyde, das sind die Hydroxylverbindungen der Alkalimetalle, werden durch Wechselwirkung ihrer Carbonatlösungen mit den Hydroxyden der Erdalkalimetalle, die dabei in unlösliche neutrale Carbonate übergehen, gewonnen. Weil am leichtesten zugänglich, wird hierzu in der Technik ausschließlich gelöschter Kalk gebraucht. So würde man entsprechend der Gleichung

$$NaCO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3$$

beim Kochen einer verdünnten Natriumcarbonatlösung mit gelöschtem Kalk eine Lösung von Natriumhydroxyd erhalten, welche von dem ausgeschiedenen Calciumcarbonate leicht getrennt werden kann. Durch Wegdampfen des Wassers wird daraus festes Natriumhydroxyd oder Aetznatron gewonnen. Genau so verfährt man bei der Darstellung des Kaliumhydroxydes.

c) Die Schwefelverbindungen der Metalle und ihre Darstellung. Die Metallsulfide sind durchwegs den Metalloxyden in ihrer Zusammensetzung und in ihrem chemischen Verhalten analog. So wie es basische und säurebildende Metalloxyde gibt, können auch die Sulfide in solche von basischem und saurem Charakter eingetheilt werden. Die basischen Oxyde vereinigen sich mit Wasser zu Metallhydroxyden, die basischen Sulfide, und dahin gehört die Mehrzahl der Schwefelverbindungen der Metalle, vereinigen sich — zum Theile wenigstens — mit Schwefelwasserstoff zu schwefelhältigen Basen, den Metallhydrosulfiden. Dies gilt für die Sulfide der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle; z. B.

$$Na_2S + H_2S = 2NaSH.$$

Die Mehrzahl der Metallsulfide allerdings ist einer solchen Vereinigung mit Schwefelwasserstoff nicht fähig. Doch auch von diesen nicht in Hydro-

sulfide umwandelbaren Schwefelverbindungen gleichen viele den Oxyden insoferne, als sie durch Einwirkung von Säuren sich in Salze verwandeln. Während hierbei aus den Oxyden der Sauerstoff als Wasser abgespalten wird, tritt bei der Wechselwirkung von Säuren und den durch sie zersetzlichen Sulfiden Schwefelwasserstoff auf.

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S.$$

Die Sulfide von saurem Charakter vereinigen sich mit den Sulfiden von basischem Charakter zu Salzen, welche von schwefelhältigen Säuren abzuleiten sind. So verbindet sich Zinndisulfid SnS_2 mit den Sulfiden der Alkalimetalle zu den Alkalisalzen der Sulfozinnsäure.

$$SnS_2 + 2Na_2S = Na_4SnS_4.$$

Aehnlich verhalten sich die Sulfide des Goldes und des Platins. Dies erinnert auffallend an die Fähigkeit der Arsen- und Antimonsulfide, sich mit basischen Sulfiden zu Salzen der sulfoarsenigen, Sulfoarsen-, sulfoantimonigen und Sulfoantimonsäure zu verbinden.

In ihren physikalischen Eigenschaften sind die Sulfide je nach der Natur der Metalle sehr verschieden. Sie sind entweder in Wasser löslich, so die Sulfide der Alkali- und Erdalkaligruppe, oder sie lösen sich in Wasser nicht, so die Schwefelverbindungen von Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Blei, Wismuth, Kupfer, Cadmium, Quecksilber, Silber, Zinn, Gold, Platin. Sie sind entweder farblos oder besitzen charakteristische Färbungen. Zu den Sulfiden der ersten Art gehören außer den in Wasser löslichen nur noch das Zink- und Galliumsulfid. Dunkel (schwarz, braunschwarz, bläulichschwarz) sind die Sulfide von Eisen, Kobalt, Nickel, Gold, Platin, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber und das Monosulfid des Zinns, citronengelb das Cadmiumsulfid, schmutziggelb das Zinnsulfid, fleischfarben oder auch grün, je nachdem es chemisch gebundenes Wasser enthält oder nicht, das Mangansulfür. Doch hängt die Farbe der Sulfide nicht bloß von der Natur des Metalles sondern auch davon ab, ob das Sulfid in amorphem oder krystallisirtem Zustande vorliegt. So ist amorphes Quecksilberoxyd allerdings schwarz, krystallisirtes hingegen, d. i. der Zinnober, bekanntlich prachtvoll roth. Das im amorphen Zustande schmutziggelbe, glanzlose Zinndisulfid bildet, krystallisirt, Blättchen von lebhaftem Goldglanze, der seine Verwendung zum Bronziren bedingt (Musivgold). Aehnliches haben wir ja auch bei Antimontrisulfid vorgefunden, das im amorphen Zustande orangeroth, im krystallisirten metallisch grau aussieht.

Die Darstellung der Sulfide kann auf verschiedenen Wegen erfolgen.

1. Alle Metalle werden ausnahmslos durch Erhitzen mit Schwefel in ihre Schwefelverbindungen umgewandelt.

2. Die in Wasser löslichen Sulfide werden durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Metallhydroxyde gewonnen; z. B.:

$$2NaOH + H_2S = Na_2S + 2H_2O.$$

In weniger reiner Form, und zwar gemengt mit Polysulfiden (das sind Sulfide, die in ihrer Zusammensetzung den Hyperoxyden entsprechen oder verhältnißmäßig noch mehr Schwefel enthalten als die Hyperoxyde Sauerstoff) und mit Salzen der Oxysäuren des Schwefels, erhält man diese Sulfide beim Zusammenschmelzen der entsprechenden Metalloxyde und Metallcarbonate mit Schwefel unter Luftabschluß oder auch beim Kochen der Carbonatlösungen sowie der Hydroxydlösungen mit Schwefel. Ein solches Gemenge von Monosulfid, Polysulfiden und Salzen schwefelhältiger Säuren stellt beispielsweise die »Schwefelleber« dar, die man durch Zusammenschmelzen von Potasche ($K_2 CO_3$) mit Schwefel gewinnt.

3. Die in Wasser unlöslichen Sulfide werden erhalten entweder durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen von Salzen der entsprechenden Metalle oder durch Wechselwirkung von Alkalisulfiden mit den Metallsalzlösungen. Bei der erstgenannten Verfahrungsart wird die Säure, deren Salz der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes ausgesetzt wurde, in Freiheit gesetzt.

$$Cu SO_4 + H_2 S = Cu S + H_2 SO_4.$$

Gehört nun das Sulfid zu jener Gruppe von Schwefelverbindungen, welche durch freie Säure nicht zersetzt werden, so wird es sich, unbeschadet der Gegenwart von Säure, ob sie nun von vorneherein in freiem Zustande vorhanden war oder durch Schwefelwasserstoff erst gebildet wurde, ausscheiden können. Gehört aber das Metallsulfid zu den durch Säuren zersetzlichen, so kann es durch Schwefelwasserstoff aus den zugehörigen Metallsalzlösungen nicht abgeschieden werden, weil es ja durch die gleichzeitig gebildete freie Säure in das ursprüngliche Salz und Schwefelwasserstoff zurückverwandelt wird. Würden wir Schwefelwasserstoff in eine Zinkvitriollösung einleiten, so würde keine Ausscheidung von Schwefelzink erfolgen, weil die beiden Reactionen, die in den folgenden Gleichungen zum Ausdruck kommen, sich gegenseitig aufheben:

$$Zn SO_4 + H_2 S = Zn S + H_2 SO_4$$
$$Zn S + H_2 SO_4 = Zn SO_4 + H_2 S.$$

Das Sulfid wird in solchen Fällen nur dann ausgeschieden, wenn eine Substanz zugegen ist, welche die durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte Säure leichter neutralisirt als das auszuscheidende Metallsulfid, also eine starke Metallbase oder ein lösliches Carbonat. Zweckmäßiger wird man von vorneherein nicht Schwefelwasserstoff sondern ein lösliches Metallsulfid zur Fällung des unlöslichen verwenden, denn auch in diesem Falle ist die Bildung freier Säure ausgeschlossen, wie folgende Gleichung zeigt:

$$Zn SO_4 + K_2 S = Zn S + K_2 SO_4.$$

4. Sulfide werden endlich gebildet durch Einwirkung sauerstoffentziehender Mittel, beispielsweise der Kohle, auf Sulfate oder auf Salze der anderen Oxysäuren des Schwefels. In dieser Weise wird das als Schwer=

spath in der Natur vorkommende Barymsulfat in Baryumsulfid, das Natriumsulfat in Natriumsulfid umgewandelt:

$$Ba\,SO_4 + 4\,C = Ba\,S + 4\,CO$$
$$Na_2\,SO_4 + 4\,C = Na_2\,S + 4\,CO.$$

Die letzte Gleichung stellt, wie wir noch später sehen werden, eine wichtige Phase der Sodafabrikation dar.

d) Die Metallsalze. Diese Verbindungen, die bereits früher als Abkömmlinge von Säuren definirt wurden, in welchen der Wasserstoff der letzteren ganz oder theilweise durch Metalle ersetzt erscheint, die aber auch von den Metallhydroxyden abgeleitet werden können durch vollständigen oder theilweisen Ersatz der Hydroxyle vermittelst jener Säurereste, die nach Abzug von Wasserstoff vom Säuremolecüle verbleiben, besitzen je nach der Natur der Säure und des Metalles, aus denen sie entstehen, die verschiedenartigsten Eigenschaften. Sie sind ungefärbt, wenn die Säuren und die den Metallen entsprechenden Hydroxyde farblos sind, und besitzen, falls eine der Componenten des Salzes gefärbt war, eigenthümliche Farbe. So sind alle Alkalisalze, Erdalkali-, Magnesium-, Zinksalze ungefärbter Säuren farblos, hingegen die chromsauren Salze derselben Metalle gelb bis rothgelb, die mangansauren Salze grün, die übermangansauren violettroth. Hingegen sind die Salze, welche Nickel mit farblosen Säuren bildet, grün oder braun, die des Kobalts roth oder blau, die des Chroms grün oder violett, die des Eisens in der Oxydulform grün, in der Oxydform braun bis gelb, wohl auch rosenroth, die des Kupfers blau bis grün gefärbt. Die Färbungen hängen indessen oft auch von der Gegenwart oder Abwesenheit von Krystallwasser ab. Wasserfreies Nickel- und Kupferchlorid sind braun, die krystallwasserhältigen Chloride dieser Metalle grün gefärbt; der wasserfreie Kupfervitriol ist weiß, während seine wasserhältigen Krystalle und die wässerigen Lösungen desselben blau sind. Einige Metallsalze werden wegen ihrer charakteristischen Färbung als Farbstoffe verwendet, so das chromsaure Blei als Chromgelb, basisch chromsaures Blei als Chromroth oder Chromzinnober, verschiedene Kupfersalze als grüne Farben.

Bezüglich der Löslichkeit der Metallsalze in Wasser sind einige Regeln von allgemeiner Bedeutung giltig. Alle Nitrate und Chlorate, die weitaus meisten Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide, sowie dieSulfate werden von Wasser gelöst. Nur die Fluoride der Erdalkalimetalle ferner Kupferchlorür ($Cu_2\,Cl_2$), Quecksilberchlorür ($Hg_2\,Cl_2$) und Chlorsilber ($Ag\,Cl$) sowie die entsprechenden Bromüre und Jodüre dieser Metalle, ferner Baryum-, Strontium- und Bleisulfat sind unlöslich. Die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Bleies und des Thalliums sowie die schwefelsauren Salze des Silbers sind schwer löslich. Von den neutralen Salzen anderer Säuren, so der Kohlensäure, schwefeligen Säure, Phosphorsäure, phosphorigen Säure, Arsensäure, arsenigen Säure u. s. w., sind bloß die Alkaliverbindungen löslich, die der anderen Metalle lösen sich nicht oder nur sehr

schwer. Es sind somit, wie wir sehen, die Alkalisalze der meisten Säuren lösliche Verbindungen. Ausnahmen haben wir bereits im sauren pyroantimonsauren Natrium, $H_2 Na_2 Sb_2 O_7$, Kaliumsilicofluorid, $K_2 Si Fl_6$, sowie im sauren weinsauren Kalium oder Weinstein kennen gelernt.

Die Krystallform der Salze ist, zum Theile wenigstens, von ihrer chemischen Zusammensetzung abhängig. Analog zusammengesetzte salzartige Verbindungen solcher Elemente, die in eine natürliche Gruppe gehören, krystallisiren in denselben Formen, sie sind isomorph. So besitzen Kalium- und Natriumhalogenverbindungen gleiche Krystallform, sie krystallisiren sämmtlich regulär. Alle Alaune, und deren gibt es eine nicht geringe Zahl, da nicht bloß an Stelle des einwertigen Metalles irgend ein beliebiges Alkalimetall darin enthalten, sondern auch das Aluminium durch Chrom und Eisen in der Sesquioxydform ersetzt sein kann, krystallisiren in Octaëdern oder Combinationen von Octaëdern und Würfeln. Die Salze der hypothetischen Chromsäure, $H_2 Cr O_4$, sind isomorph mit den Salzen der Schwefelsäure. Diese Beispiele ließen sich noch durch Anführung zahlreicher anderer Fälle vermehren.

Die Beständigkeit der Metallsalze ist eine sehr verschiedene. Sie hängt nicht bloß einerseits von der Natur der Säure, anderseits von der des Metalles ab, sondern auch davon, ob man es mit neutralen, sauren oder basischen Salzen zu thun hat. Die Zersetzung der Salze kann herbeigeführt werden durch die Wirkung des Lichtes, durch die Einwirkung des Wassers, im Hinblick auf ihren Krystallwassergehalt durch den Verwitterungsproceß, durch Einwirkung irgendwelcher Säure, selbst auch der Kohlensäure der Luft, durch die Wechselwirkung mit Basen, Metall- und anderen Salzen. Sie kann bei besonders leicht zersetzlichen Salzen mitunter auch ohne nachweisbare äußere Ursache ganz freiwillig erfolgen. Im allgemeinen sind die Salze der Halogenwasserstoffsäuren und der Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure und Kohlensäure recht beständige Verbindungen. Doch sehen wir bei einzelnen Halogensalzen Zersetzung in Metall und Halogen schon durch die Wirkung des Lichtes eintreten. Dies gilt vom Chlor-, Brom-, Jodsilber. Andere wiederum werden in ähnlicher Weise, wie wir das bei den Chloriden des Arsens und Antimons zu bemerken Gelegenheit hatten, durch Wasser zersetzt, indem ein Theil des Halogens sich mit dem Wasserstoffe des Wassers zu Halogenwasserstoff vereinigt und an seine Stelle eine äquivalente Zahl von Sauerstoffatomen oder Hydroxylgruppen tritt. So wird Wismuthtrichlorid, $Bi Cl_3$, durch Wasser in Wismuthoxychlorid, $Bi O Cl$, ein weißes unlösliches Pulver, umgewandelt. Aehnliches gilt von den anderen Halogenverbindungen des Wismuth, wie überhaupt alle neutralen Wismuthsalze durch Wasser in die entsprechenden basischen Verbindungen übergeführt werden. So das Wismuthnitrat, $Bi (NO_3)_3$, in basisch salpetersaures Wismuth, $Bi NO_3 (OH)_2$. Analoge Beobachtungen können wir bei den Zinnsalzen machen. Zinnchlorür löst sich in wenig Wasser klar auf.

Bei Zusatz einer größeren Menge trübt sich die Lösung, indem sich basisches Zinnchlorür, $Sn(OH)Cl$, als weißer Niederschlag ausscheidet. Zinntetrachlorid, $SnCl_4$, erleidet in stark verdünnter Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Umwandlung in Zinnsäure, H_2SnO_3. Diese durch Wasser herbeigeführten Zersetzungen werden durch gleichzeitige Temperaturerhöhung beschleunigt und ihr Geltungsgebiet über eine größere Zahl von Metallsalzen als bei gewöhnlicher Temperatur ausgedehnt.

Jene Metallsalze, die den Oxydulreihen entsprechen, haben oft das Bestreben, sich unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes in Salze der Oxydreihe umzuwandeln. So wird das weiße Kupferchlorür in feuchtem Zustande an der Luft rasch grün, indem es unter gleichzeitiger Sauerstoffaufnahme in Kupferoxychlorid übergeht.

$$Cu_2Cl_2 + O = Cu_2OCl_2.$$

Eisenchlorür, $FeCl_2$, wird bei Gegenwart von freier Salzsäure durch den Luftsauerstoff in Eisenchlorid, Fe_2Cl_6, umgewandelt.

$$2FeCl_2 + 2HCl + O = Fe_2Cl_6 + H_2O.$$

Bei Abwesenheit von freier Salzsäure entsteht basisches Eisenchlorid, $FeCl_4(OH)_2$. Aehnlich verhält sich der Eisenvitriol. Die ursprünglich rein hellgrünen Krystalle desselben bedecken sich an der Luft allmählich mit einem in Wasser unlöslichen basischen Ferridsulfat, $Fe_2(SO_4)_2(OH)_2$, dessen Bildung die nachfolgende Gleichung veranschaulicht:

$$2FeSO_4 + H_2O + O = Fe_2(SO_4)_2(OH)_2.$$

Diese Regel bezüglich der Metalloverbindungen ist indes nicht allgemein giltig, denn Manganosalze und Mercurosalze sind luftbeständig.

Bezüglich des Verhaltens bei höherer Temperatur zeigen die Salze flüchtiger Säuren gegenüber denen der nichtflüchtigen ein verschiedenes Verhalten. Die ersteren werden, und zwar die Alkali- und Erdalkalisalze am schwierigsten, durch die Hitze zerlegt. Die Salze der letzteren Art hingegen sind auch bei sehr hohen Temperaturen beständig. Während so die Carbonate der meisten Metalle durch Erhitzen leicht in Kohlenoxyd und Metalloxyd zerfallen, ausgenommen die kohlensauren Salze des Kaliums, Natriums, Baryums und Strontiums, und aus den Nitraten sämmtlicher Metalle durch mehr oder weniger starkes Glühen schließlich die Oxyde sowie Sauerstoff, freier Stickstoff und die Verbindungen des Stickstoffes und Sauerstoffes gebildet werden, alle chlorsauren und unterchlorigsauren Salze bei nicht gerade sehr hoher Temperatur in Sauerstoff und die entsprechenden Metallchloride übergeführt werden, und endlich in starker Glühhitze außer den Alkali- und Erdalkalisulfaten nur wenige andere schwefelsaure Salze unzersetzt bleiben, können die neutralen Salze der Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure, deren Anhydride in der Hitze beständig sind, anscheinend beliebig stark geglüht werden ohne die geringste Zersetzung zu erleiden.

Die sauren Salze sind durchwegs zersetzlicher als die neutralen. Sie werden vorerst beim Erhitzen in Wasser und Salze der entsprechenden Anhydrosäuren und, falls das Anhydrid der Säure flüchtig ist, weiterhin in neutrale Salze und Säureanhydride, beziehungsweise deren Zersetzungsproducte übergeführt. So wird Kaliumhydrosulfat $KHSO_4$ durch mäßiges Erhitzen in das Kaliumsalz der Pyroschwefelsäure umgewandelt, und aus diesem entsteht bei stärkerem Glühen neutrales Kaliumsulfat und Schwefelsäureanhydrid oder auch an dessen Stelle Sauerstoff und Schwefeldioxyd:

$$a)\quad 2\,KHSO_4 = K_2\,S_2\,O_7 + H_2\,O$$
$$b)\quad K_2\,S_2\,O_7 = K_2\,SO_4 + SO_3$$
$$c)\quad SO_3 = SO_2 + O.$$

Besonders leicht sind, wie gelegentlich bereits bemerkt wurde, die sauren Carbonate zersetzlich. Sie werden schon bei der Kochhitze des Wassers in neutrale Carbonate, Wasser und Kohlendioxyd zerlegt. Ja sie sind oft so unbeständig, daß sie nur in Lösung nicht aber in fester Form erhalten werden können.

Läßt man auf irgend ein Salz, welches sich in Lösung befindet, die Lösung einer fremden Base einwirken, so erfolgt entweder, wenigstens äußerlich, keine Veränderung, oder es wird, falls diese Verbindungen schwer löslich oder unlöslich sind, je nach der Menge der zugesetzten Base ein basisches Salz oder es wird das Metallhydroxyd gefällt. Bei Zusatz beispielsweise einer ungenügenden Menge von Natronlauge zu einer Kupfervitriollösung entsteht ein grüner Niederschlag von basischem Kupfersulfat, während durch Wechselwirkung von mindestens zwei Molecülen Natriumhydroxyd und Kupfersulfat blaues, flockiges Kupferhydroxyd, $Cu\,(OH)_2$, gefällt wird. Hingegen erfolgt bei Zusatz von Natronlauge zu einer Kaliumsulfatlösung keine Ausscheidung. Würde man Natronlauge einer Barymsalzlösung hinzufügen, so würde bei großer Verdünnung der letzteren kein Barymhydroxyd gefällt werden, während sich aus concentrirteren Lösungen der Barymsalze Aetzbaryt, $Ba\,(OH)_2$, in Krystallen ausscheiden würde.

Auf Zusatz fremder Säuren zu Salzlösungen wird entweder die Säure des Salzes oder auch ein saures Salz ausgeschieden, falls diese Körper sich in Wasser nicht oder nur schwer lösen, oder, wenn die Säure des Salzes leicht in ein gasförmiges Anhydrid und Wasser zerlegbar ist, wird bei passender Concentration das Gas unter Aufbrausen entweichen. Beispiele hierfür sind: Lösungen kieselsaurer Salze erstarren auf Zusatz von Salzsäure zu Gallerten von freier unlöslicher Kieselsäure; einigermaßen concentrirte Lösungen von neutralem weinsauren Kalium scheiden auf Zusatz einer nicht zu großen Menge Salzsäure schwer lösliches, saures weinsaures Kalium aus; aus den Lösungen kohlensaurer und schwefligsaurer Salze entweicht auf Zusatz von stärkeren Säuren gasförmiges Kohlendioxyd, beziehungsweise Schwefeldioxyd.

Ganz im allgemeinen kann man sagen, daß bei allen diesen sowie auch anderen Umsetzungen unlösliche oder schwerlösliche, seien es feste, flüssige oder gasförmige Verbindungen, falls sie überhaupt unter den gegebenen Ingredienzien die zu ihrer Bildung nothwendigen näheren Bestandtheile finden, wirklich entstehen und in der ihnen eigenthümlichen Form zur Ausscheidung gelangen.

Von besonderer Wichtigkeit für die theoretische Chemie sind unter den Salzen die Chloride, weil sie, meist bei mehr oder weniger hoher Temperatur flüchtig, die Möglichkeit einer Moleculargewichtsbestimmung und weiterhin der Bestimmung des Atomgewichtes und der Wertigkeit des betreffenden Metalles gewähren.

Darstellung der Metallsalze. 1. Einwirkung des Metalles auf die freie Säure. Wohl aus allen Säuren wird, wenn sie überhaupt auf das betreffende Metall einwirken, vorerst der Wasserstoff durch Metall verdrängt, wie wir dies bei der uns schon bekannten Bildung der Zink- und Eisensalze aus Zink oder Eisen einerseits und verdünnter Salzsäure anderseits wirklich erfolgen sehen.

In diesem und ähnlichen anderen Fällen tritt der verdrängte Wasserstoff in freiem Zustande auf. Es wurde aber, und hier mag nochmals daran erinnert werden, gelegentlich darauf hingewiesen, daß jene Säuren, welche dem Wasserstoffe gegenüber nicht unveränderlich sind, wie z. B. Salpetersäure oder die Sauerstoffsäuren der Halogene den Wasserstoff im Entstehungszustande für sich in Anspruch nehmen, so daß erstens kein freier Wasserstoff auftritt und zweitens ein Theil der angewendeten Säure in entsprechender Weise verändert erscheint. Es ist uns ja bereits bekannt, daß die Salpetersäure durch Einwirkung der Metalle neben den Nitraten je nach Umständen zu den verschiedensten sauerstoffärmeren Stickoxyden oder den zugehörigen Säuren reducirt wird.

Nicht alle Metalle werden von freien Säuren angegriffen. Während die leicht oxydirbaren Metalle der Alkali- und Erdalkaligruppe, selbst noch das Magnesium sich beim Zusammentreffen mit verdünnter Säure mit explosionsartiger Heftigkeit in die zugehörigen Salze umwandeln, kann der Vorgang der Salzbildung beim Zink, Cadmium, Aluminium, Mangan, Eisen, Chrom durch entsprechende Verdünnung oder durch Abkühlung beliebig gemäßigt werden. Viele Metalle erweisen sich zwar den einen Säuren gegenüber reactionsfähig, werden aber von anderen nicht oder nur schwierig, mitunter nur unter Zuhilfenahme höherer Temperatur angegriffen. So werden mit Ausnahme der edlen Metalle der Goldgruppe wohl alle Metalle durch Salpetersäure in die Nitrate übergeführt. Durch kalte verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure werden zwar eine große Zahl derselben in Sulfate und Chloride umgewandelt, nicht wenige aber erweisen sich diesen Säuren gegenüber unter den genannten Bedingungen widerstandsfähig; so das Kupfer, Quecksilber, Silber, Blei, Kobalt, Nickel, Wismuth. Will man diese schwer angreifbaren Metalle vermittelst Chlorwasserstoffsäure in Chloride

umwandeln, so muß man gasförmige Salzsäure auf die Metalle in der Glühhitze einwirken lassen. Zur Umwandlung derselben in Sulfate muß man sich in solchen Fällen der concentrirten heißen Schwefelsäure bedienen, die dabei theilweise zu Schwefeldioxyd reducirt wird.

2. Directe Vereinigung von freiem Halogen mit freiem Metall. Sämmtliche Halogene verbinden sich mit den meisten Metallen entweder schon bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur zu den Chloriden, Bromiden und Jodiden, immer unter merklicher Wärmeentwicklung, oft unter Feuererscheinung. Selbst die Edelmetalle sind hiervon nicht ausgenommen.

Außerordentlich befördert wird diese Art von Salzbildung durch die Gegenwart von Wasser in solchen Fällen, wo die so entstandenen Verbindungen darin löslich sind. Indem das Wasser die Halogenverbindungen aufnimmt, wird verhindert, daß die Metalle durch Bildung einer Chloridhülle dem weiteren Angriffe des Halogens entzogen werden. In derselben Absicht pflegt man oft auch ein anderes Lösungsmittel, den Schwefelkohlenstoff, anzuwenden, namentlich dann, wenn man die Darstellung der wasserfreien Halogenverbindungen beabsichtigt. Die lösende Wirkung des Königswassers auf alle Metalle, das Silber ausgenommen, beruht auf der Bildung von freiem Chlor in diesem Gemische von Salzsäure und Salpetersäure, wodurch Anlaß zur Bildung der Metallchloride gegeben ist. Freies Chlor und Königswasser lassen aus solchen Metallen, die mehrere Reihen von Chloriden bilden, die chlorreichsten entstehen, während durch Einwirkung von Salzsäure, sei es wässeriger oder gasförmiger, die chlorärmeren gebildet werden. Aus Zinn und freiem Chlor entsteht ebenso wie aus Zinn und Königswasser Zinntetrachlorid, $SnCl_4$, während Chlorwasserstoffsäure das Zinn in Zinndichlorid, $SnCl_2$, überführt. Eisen löst sich in wässeriger Salzsäure zu wasserhältigem Eisenchlorür auf, zu $FeCl_2 + 4H_2O$. Von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure wird es in wasserfreies Eisenchlorür, $FeCl_2$, hingegen durch trockenes Chlor in wasserfreies Eisenchlorid, Fe_2Cl_6, umgewandelt, während durch Königswasser oder feuchtes Chlor das wasserhältige Salz $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$ gebildet wird. Nur dann, wenn die chlorreicheren Verbindungen, zwar bei niedrigerer Temperatur beständig, in der Hitze zu freiem Chlor und einer chlorärmeren Verbindung zerfallen, wird durch Chlorgas bei höherer Temperatur das unter diesen Umständen beständigere chlorärmere Salz entstehen. So wird metallisches Mangan durch Chlor bloß in Manganchlorür $MnCl_2$, nicht aber in Mangantetrachlorid, $MnCl_4$, übergeführt.

3. Die meisten Metallhydroxyde werden durch Säuren unter gleichzeitiger Bildung von Wasser in die entsprechenden Salze verwandelt. Bei den Metallhydroxyden, namentlich wenn sie in Wasser löslich sind, und bei den unlöslichen im frisch dargestellten feuchten Zustande erfolgt diese Art von Salzbildung ausnehmend leicht. Auch Oxyde lösen sich in den wässerigen Säuren sofort zu den entsprechenden Salzen (auch in der Kälte);

andere wiederum erweisen sich zwar nicht als vollkommen unangreifbar aber doch als ziemlich widerstandsfähig. Dies gilt besonders von den Sesquioxyden der Eisengruppe, wenn sie einmal starker Glühhitze ausgesetzt waren. Sehr oft werden an Stelle der Oxyde die Carbonate der Metalle mit jenen Säuren, in deren Salze sie übergeführt werden sollen, in Wechselwirkung gebracht. Diese erfolgt ganz glatt, wenn die zu bildenden Salze in Wasser löslich sind. Sind sie unlöslich, so müssen die Carbonate sich im Zustande der feinsten Vertheilung befinden, weil gröbere Partikel des kohlensauren Salzes, oberflächlich von der entstandenen unlöslichen Verbindung umhüllt, von der Säure nicht leicht angegriffen werden. Daß durch die Einwirkung von Säuren auf Carbonate gleichzeitig Kohlendioxyd und Wasser gebildet wird, ist gelegentlich der Darstellung der Kohlensäure schon bemerkt worden.

4. Salzbildung durch Verdrängung einer Säure vermittelst einer anderen, stärkeren. Die Zersetzung der Carbonate durch Säuren bildet bloß einen speciellen Fall der allgemeinen Regel, daß beim Zusammentreffen zweier Lösungen jene Verbindungen, die aus den vorhandenen Componenten gebildet werden könnten, wirklich entstehen, durch deren gasförmigen Zustand oder durch deren Unlöslichkeit im Wasser die Möglichkeit ihrer Separirung gegeben ist. Es wird demnach bei gegebenen Temperaturen jene Säure, welche bei dieser Temperatur flüchtig ist, durch eine andere, die unter denselben Umständen nicht oder überhaupt nicht gasförmig wird, aus ihren Salzen verdrängt. So werden die Halogenverbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Schwefelsäure in Sulfate unter gleichzeitiger Bildung von Halogenwasserstoffsäuren umgewandelt. Bei Temperaturen, die nicht weit oberhalb des Siedepunktes der Salpetersäure liegen, werden durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrate neben freier Salpetersäure schwefelsaure Salze gebildet. Die schwerer flüchtige Schwefelsäure selbst wird aus ihren Salzen durch die nicht flüchtigen Säuren, durch Borsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure ausgetrieben. Daß aber die gegenseitige Verdrängung der Säuren nicht bloß von ihrer Flüchtigkeit abhängt, kann daraus ersehen werden, daß beispielsweise bei der Wechselwirkung von Chlornatrium und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur die Sulfatbildung nur bis zur Bildung des neutralen Natriumsulfats vorschreitet. Die Gleichung

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + NaCl + HCl$$

zeigt, wie das Chlornatrium unter Umständen von der Schwefelsäure nur unvollständig zersetzt wird.

Man kann nicht ganz allgemein sagen, daß jene Säure, die durch eine andere aus ihren Salzen verdrängt wird, immer die schwächere ist. Welches die verdrängte und welche die verdrängende Säure ist, hängt eben von äußeren Umständen und von der Temperatur ab. In der Kälte wird durch Salzsäure oder Schwefelsäure aus den borsauren Salzen die Borsäure ausgeschieden und werden an Stelle der Borate Chloride und Sulfate gebildet. In

der Glühhitze werden umgekehrt Chloride und Sulfate durch freie Borsäure in Borate umgewandelt und Chlorwasserstoffsäure, beziehungsweise Schwefelsäure in Freiheit gesetzt.

5. Alle in Wasser unlöslichen Salze können durch doppelte Umsetzung entsprechend gewählter löslicher Salze als Niederschläge erhalten werden. Die Säure, deren unlösliches Salz dargestellt werden soll, wird als lösliches Alkalisalz mit einem löslichen Salze jenes Metalles zusammengebracht, das in die unlösliche Verbindung übergehen soll. So liefern die Alkalicarbonate mit den Chloriden oder Nitraten der Erdalkalimetalle, mit Magnesium-, Zink-, Cadmiumsulfat, mit den schwefelsauren Salzen des Mangans und Eisens in ihrer Oxydulform, mit Kupfer-, Silber-, Bleinitrat die entsprechenden kohlensauren Salze in Form von Niederschlägen, welchen, um sie rein zu erhalten, bloß alle löslichen Beimengungen durch Auslaugen mit Wasser entzogen zu werden brauchen. In der Gleichung

$$Na_2\,CO_3 + Mn\,SO_4 = Mn\,CO_3 + Na_2\,SO_4$$

ist ein Beispiel für eine dieser doppelten Umsetzungen vorgeführt. Hätte man statt Natriumcarbonat Natriumphosphat, Natriumborat, Natriumarsenat angewendet, so würde man einen Niederschlag erhalten haben, der aus dem phosphorsauren, borsauren, arsensauren Salze jenes Metalls, das in dem zweiten Metallsalz enthalten war, bestünde.

An die Metallsalze schließen sich die Ammoniumsalze an, welche in ihrem ganzen Verhalten, namentlich in den Löslichkeitsverhältnissen und in der Krystallform die größte Aehnlichkeit mit den Kaliumsalzen zeigen und daher gewöhnlich auch den Alkaliverbindungen zugezählt werden. So hat man ja früher das Ammoniak selbst oder seine wässerige das Ammoniumhydroxyd enthaltende Lösung als flüchtiges Alkali bezeichnet im Gegensatze zum Kalium- und Natriumhydroxyd, den sogenannten fixen oder feuerbeständigen Alkalien.

Uebersicht der Eigenschaften der freien Metalle.

Nachdem bereits früher bemerkt worden ist, daß die auf den ersten Blick auffallendste Eigenschaft der Metalle, ihr eigenthümlicher Glanz, etwas Unwesentliches, von der Art der Vertheilung abhängiges ist, erscheint eine eingehendere Besprechung dieses äußerlichen Merkmales der Metalle kaum nothwendig. Bezüglich der Färbung läßt sich kurz bemerken, daß nur wenige Metalle eine charakteristische Farbe im auffallenden Lichte zeigen. So das Calcium, Strontium, Gold, welche gelb, und das Kupfer, welches in reinem Zustande prachtvoll rosenroth ist. Die Farbe aller anderen Metalle bewegt sich zwischen silberweiß und eisengrau, mitunter mit schwacher Nüancirung in bläulich und röthlich. So gleicht das Aluminium in Glanz und Farbe dem Silber, besitzt jedoch einen schwach bläulichen Stich. Das Wismuth ist weiß mit schwach röthlichem Ton. Metallglanz und Farbe werden bei den oxydirbaren Metallen an der Luft mehr weniger rasch matt infolge Auftretens einer dünnen Oxydhaut. Diese häufig äußerst zarte Hülle erglänzt

mitunter in den prachtvollsten Regenbogenfarben, eine Erscheinung, die, als »Farben dünner Blättchen« bekannt, auf denselben Ursachen beruht wie das bekannte Farbenspiel der Seifenblasen.*) Besonders schön tritt dieses Irisiren hervor, wenn man blankes Kupfer erhitzt, oder auch beim Wismuth, welches längere Zeit an der Luft gelegen ist. Die bekannten gelben, rothen und blauen »Anlauffarben« des Stahls beruhen auf nichts anderem als auf einer oberflächlichen Oxydation.

Man ist gewohnt, die Metalle für undurchsichtig zu halten; von einigen jedoch weiß man, daß sie in Form äußerst dünner Blätter das Licht durchlassen, feinstes Blattgold z. B. mit grüner, feinstes Blattsilber mit blauer Farbe.

Die vermeintliche Undurchsichtigkeit ist daher bloß ein relativ geringer Grad von Durchsichtigkeit.

Vielen Metallen kommt in hohem Grade die Eigenschaft der Festigkeit zu. Darunter versteht man die große Widerstandsfähigkeit der Metalle gegen das Zerreißen durch Zug (Zugfestigkeit), durch Drehung (Torsionsfestigkeit) und gegen Druck (Druckfestigkeit). Diese Eigenschaft macht ja das Eisen in seinen verschiedenen Sorten zu einem so unentbehrlichen Metalle. Anderen Metallen wiederum geht die Festigkeit mehr oder weniger ab, so dem Blei, Zinn, dem reinen Gold, Silber u. s. w.

Auch die Eigenschaft der Härte ist bei den verschiedenen Metallen in den allerverschiedensten Abstufungen vorhanden. Von den Alkalimetallen, dem Blei, dem Zinn, die sich mit dem Messer schneiden lassen, bis zum glasharten Stahle finden wir hier alle möglichen Uebergänge. Dasselbe gilt von der Zähigkeit. Ein Metall kann hart und sehr fest sein, ohne deshalb zäh sein zu müssen, wie wir dies am besten am Stahle sehen. Ein anderes kann mit der Zähigkeit verhältnißmäßig große Weichheit verbinden, so das Kupfer. Andere Metalle wiederum sind weder zäh noch hart, dafür aber geschmeidig oder ductil. Sie lassen sich in dünne Blätter walzen und in beliebige Formen pressen. Endlich finden wir bei einzelnen Metallen die Eigenschaft der Biegsamkeit und Elasticität, die anderen wieder vollständig abgeht.

Alle diese Eigenschaften, die man zusammenfassen könnte als das Verhalten der Metalle gegenüber den grob mechanischen Kräften, werden durch mitunter geringfügige Verunreinigungen oder Beimengungen in hohem Grade beeinflußt, und zwar in einer Weise, die sich theoretisch durchaus nicht voraussehen oder berechnen läßt. Wenn irgendwo, gilt hier das bekannte »Probiren geht über Studiren«. Am besten sehen wir dies beim Eisen. Das chemisch reine Eisen wäre für die meisten Zwecke, für welche Gußeisen, Schmiedeeisen, Stahl in Anspruch genommen werden, vollkommen unbrauchbar; für Gußzwecke wäre es zu schwer schmelzbar, für alle Verwendungen,

*) Siehe Physik, Abschnitt Optik, Capitel Interferenz des Lichtes.

bei denen es auf Härte ankommt, viel zu weich. Ein Gehalt von $^1/_{10}$ bis höchstens $^5/_{10}$ Procent Kohlenstoff verwandelt es in das noch immer weiche aber außerordentlich zähe und schweißbare*) Schmiedeeisen. Der Kohlenstoffgehalt braucht nur um ein geringes zu steigen und wir haben den nicht mehr schweißbaren Stahl vor uns in seinen verschiedenen Abstufungen der Härte, Elasticität und Biegsamkeit. Und wiederum nur geringe Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes bis zu 3 oder 4 Procent verwandelt das Eisen in Gußeisen, dessen specifische Eigenschaften verhältnißmäßig leichte Schmelzbarkeit und Sprödigkeit sind.

Eine minimale Verunreinigung des Schmiedeeisens mit Schwefel bewirkt, daß es, bei Rothglut bearbeitet, rissig wird, oder gar, wenn der Schwefelgehalt ansteigt, in der Glühhitze unter dem Hammer in Stücke zerfällt; es wird rothbrüchig. Ein Gehalt an Phosphor macht es kaltbrüchig. Ein Gehalt von mehr als $^4/_{10}$ Procent Silicium macht das Eisen mürbe oder faulbrüchig. Arsen erhöht die Sprödigkeit und vermindert die Schweißbarkeit des Eisens. Ja all diese verschiedenen Eigenschaften hängen nicht einmal ausschließlich von den Substanzen, die die Metalle in ihrer gewöhnlich angewandten Form begleiten, sondern in nicht geringem Grade auch von der mechanischen Behandlungsweise desselben ab. Durch rasches oder langsames Erkalten eines Metallgusses, durch Hämmern, Walzen, Pressen, durch langsames Anwärmen, werden sie in der verschiedensten Weise beeinflußt. Es kann nicht unsere Aufgabe sein, irgendwie in die mechanische Behandlungsweise der Metalle einzugehen; wir beschränken uns hier darauf, einige der wichtigeren Eigenschaften der chemisch reinen Metalle, soweit sie von der chemischen Natur derselben abhängig sind und sich durch Zahlenwerte wiedergeben lassen, in tabellarischen Uebersichten vorzuführen.

Specifische Gewichte der Metalle.

Lithium	0·594	Kupfer	8·952
Kalium	0·865	Wismuth	9·823
Natrium	0·974	Silber	10·468
Rubidium	1·516	Blei	11·367
Calcium	1·578	Palladium	11·4
Magnesium	1·743	Thallium	11·8
Aluminium	2·67	Rhodium	12·1
Antimon	6·713	Quecksilber	13·596
Zink	6·915	Gold	19·265
Zinn	7·294	Platin	21·50
Eisen	7·79	Iridium	22·40
Cadmium	8·655	Osmium	22·477

*) Unter Schweißbarkeit versteht man die Fähigkeit eines Metalles, die darin besteht, daß Stücke desselben durch Hämmern in der Glühhitze sich vollkommen vereinigen.

Schmelzpunkte einiger Metalle.

Platin	bei 1800·0° C.		Cadmium . . .	bei	315·0° C.
Reines Eisen . .	» Knallgashitze		Thallium . . .	»	294·0° »
Schmiedeeisen .	» 1700·0° C.		Wismuth . . .	»	270·0° »
Gold	» 1200·0° »		Zinn	»	235·0° »
Kupfer . . .	» 1090·0° »		Lithium . . .	»	180·0° »
Silber . . .	» 1000·0° »		Natrium . . .	»	95·6° »
Antimon . . .	» 425·0° »		Kalium . . .	»	62·5° »
Zink	» 423·0° »		Gallium . . .	»	+30·0° »
Blei	» 334·0° »		Quecksilber . .	»	—40·0° »

Ueber die Wärmecapacität der Metalle und im Anschlusse daran auch der Nichtmetalle sollen noch einige Bemerkungen gemacht werden, welche eine wichtige Ergänzung des bereits über die Bestimmung des Atomgewichtes Gesagten bilden. Unter Wärmecapacität versteht man jene Zahl, welche ausdrückt, wievielmal mehr Wärme einem Körper zugeführt werden muß als einem gleichen Gewichte Wasser, damit sich seine Temperatur um 1° erhöht. Vergleicht man die Wärmecapacität der Elemente unter einander, so nimmt man sofort wahr, daß die Wärmecapacität im allgemeinen bei jenen Elementen, die hohe Atomgewichte besitzen, eine kleine, bei den Grundstoffen aber, deren Atomgewicht gering, eine relativ große ist.

Dulong und Petit haben sogar, wiewohl ihre damalige Erfahrung sich nur über eine geringe Anzahl von Elementen erstreckte, geradezu ausgesprochen, daß die Wärmecapacität der Elemente sich umgekehrt, verhält wie ihre Atomgewichte. Dieser Satz, nach seinen Urhebern benannt, hat sich in der Folge bei der weitaus größeren Zahl von Elementen als richtig erwiesen, vorausgesetzt, daß die Wärmecapacität der Elemente innerhalb gewisser Temperaturgrenzen bestimmt wurde.*)

Der Dulong-Petit'sche Satz kann algebraisch durch die Proportion:

$$C : C_{,} = A_{,} : A$$

ausgedrückt werden, wenn wir mit C und $C_{,}$ die Wärmecapacitäten, mit A und $A_{,}$ die Atomgewichte zweier beliebiger Elemente, die der Regel folgen, ausdrücken. Oder, da das Product der äußeren Glieder AC gleich ist dem Producte der inneren $A_{,}C_{,}$ kann man auch sagen: das Product aus Atomgewichten und specifischer Wärme ist bei allen Elementen, die sich dem Dulong-Petit'schen Gesetze unterordnen, gleich, es ist eine constante Größe. Der Wert dieser Größe beträgt bei weitaus den meisten Elementen durchschnittlich mit nur geringen Abweichungen 6·4. Das Product AC reprä-

*) Es ist nämlich durchaus nicht gleichgiltig, ob die specifische Wärme (Wärmecapacität) z. B. bei gewöhnlicher Temperatur, oder etwa bei 1000° C. bestimmt wird. Um einen Körper von 0° auf 1° zu erwärmen, muß in vielen Fällen eine andere Wärmemenge zugeführt werden als nöthig wäre, um ihn von 1000° auf 1001° zu erwärmen.

sentirt jene Wärmemenge, welche A Gewichtseinheiten eines Elementes mehr zugeführt werden muß, um eine Temperaturerhöhung von 1° zu bewirken, als der Gewichtseinheit Wasser. Es ist die relative Wärmecapacität der Elementaratome. Man nennt diese Größe daher »Atomwärme«. Der kürzeste Ausdruck für das Dulong-Petit'sche Gesetz ist demnach: die Atomwärmen der weitaus meisten Elemente sind unter einander gleich und betragen 6·4.

Die nachfolgende Tabelle enthält in der ersten Spalte die Elemente, die dem Dulong-Petit'schen Gesetze folgen, nach ansteigendem Atomgewichte geordnet, die zweite mit C bezeichnete Reihe die zugehörigen, meist bei gewöhnlicher Temperatur bestimmten specifischen Wärmen, die dritte mit AC überschriebene, die Atomwärmen.

	C	AC		C	AC
Lithium	0·9410	6·6	Cadmium . . .	0·0567	6·3
Natrium . . .	0·2930	6·7	Indium	0·0570	6·5
Magnesium . .	0·2500	6·0	Zinn	0·0548	6·5
Aluminium . .	0·2140	5·8	Antimon . . .	0·0523	6·4
Kalium	0·1660	6·5	Jod	0·0541	6·8
Calcium . . .	0·1700	6·8	Tellur	0·0475	6·1
Mangan . . .	0·1220	6·7	Lanthan . . .	0·04485	6·2
Eisen	0·1140	6·4	Cer	0·04563	6·7
Kobalt	0·1070	6·3	Didym	0·04479	6·3
Nickel	0·1080	6·4	Wolfram . . .	0·0334	6·1
Kupfer	0·0952	6·0	Gold	0·0324	6·4
Zink	0·0955	6·2	Platin	0·0324	6·4
Arsen	0·0822	6·2	Iridium . . .	0·0326	6·4
Selen	0·0840	6·6	Osmium	0·0311	6·2
Brom	0·0843	6·7	Quecksilber . . .	0·0319	6·4
Zirkon	0·0622	6·0	Thallium . . .	0·0335	6·8
Rhodium . . .	0·0580	6·0	Blei	0·0315	6·5
Palladium . . .	0·0593	6·3	Wismuth . . .	0·0305	6·5
Silber	0·0570	6·1			

Für alle in dieser Tabelle enthaltenen Elemente trifft demnach die Dulong-Petit'sche Regel sehr annähernd zu. Nur folgende Elemente zeigen zwischen 0 und 100° abnorm niedrige Atomwärmen:

	Atomwärme
Schwefel	5·2
Phosphor	5·4
Bor	5·4
Silicium	4·8
Kohlenstoff als Diamant . . .	1·8
» » Graphit . . .	2·4
» » Gaskohle . . .	2·3

Neuere Untersuchungen haben nun gezeigt, daß die Atomwärme des Kohlenstoffes in seinen verschiedenen Modificationen mit steigender Temperatur wächst und endlich zwischen 600 und 1000° constant wird. Innerhalb dieses Temperaturintervalles beträgt sie sowohl beim Diamant als auch beim Graphit 5·5, nähert sich also der normalen Atomwärme der Elemente bis auf eine kleine Differenz. Es ist nun abzuwarten, ob für die anderen sich in Bezug auf die Atomwärme unregelmäßig verhaltenden Elemente etwas Aehnliches gefunden werden wird. Wäre dies der Fall, dann käme der Regel von der gleichen Atomwärme der Elemente ganz allgemeine Geltung zu. Aber auch schon jetzt ist sie zur Bestimmung der Atomgewichte verwendbar, denn es ist klar, daß die Zahl 6·4, da sie das Product aus Atomgewicht und Wärmecapacität darstellt, bloß durch die durch einen Versuch bestimmbare specifische Wärme dividirt zu werden braucht, um das gesuchte Atomgewicht des betreffenden Elementes zu erhalten. Nur muß der Vorbehalt gemacht werden, daß man als specifische Wärme jenen Wert annimmt, der sich über eine weite Temperaturstrecke hin als constant erwiesen hat, und daß sich dieser Wert nur auf das Element in starrem Zustande beziehen darf.

Verhalten der Metalle gegen einander. Legirungen, Amalgame.

Die Metalle scheinen die Fähigkeit zu besitzen, sich auch unter einander im Verhältnisse ihrer Atomgewichte oder deren Vielfachen zu wohlcharakterisirten chemischen Individuen zu vereinigen. Dies darf daraus geschlossen werden, daß beim Zusammenschmelzen vieler Metalle eine von der zugeführten Wärme unabhängige Temperaturerhöhung zu beobachten ist, und daß sehr oft, wenn man dabei stöchiometrische Gewichtsverhältnisse einhält — mitunter sogar wenn man von diesen abweicht — einheitliche Krystalle von den Verbindungen der Metalle erhält. Meist jedoch sind diese Verbindungen in dem Ueberschusse des einen oder des anderen Metalles gelöst, so daß man es dann mit Mischungen zu thun hat, für welche die stöchiometrische Regel der constanten Gewichtsverhältnisse keine Anwendung findet. Man kann demnach viele Metalle in beliebigen Verhältnissen zusammenschmelzen und erhält dadurch gleichförmige Gemenge, die man Legirungen nennt. Die Legirungen des Quecksilbers mit anderen Metallen werden als Amalgame bezeichnet. Daß man jedoch nicht alle Metalle in beliebigem Verhältnisse in geschmolzenem Zustande mischen kann, mögen zwei Beispiele zeigen.

Silber vermag nicht mehr wie 1·2 Procent Blei und Blei nicht mehr wie 1·6 Procent Zink aufzulösen. Außerdem wäre hier zu erwähnen, daß Eisen sich zwar mit den Elementen seiner eigenen Gruppe, mit Mangan, Chrom, Kobalt, Nickel und indirect auch mit Quecksilber, hingegen kaum oder gar nicht mit den anderen Metallen zu legiren imstande ist.

Das Quecksilber vermag viele Metalle direct aufzulösen zu Amalgamen, welche flüssig oder breiartig sind, wenn die Menge des aufgelösten Metalles

gering, fest, wenn sie größer ist. Auch können die Amalgame solcher Metalle, die sich im freien Zustande in Quecksilber nicht lösen, gewonnen werden, wenn man Natriumamalgam mit den Salzen der betreffenden Metalle zusammenreibt. Das Metall wird durch Natrium verdrängt und vereinigt sich im Entstehungszustande mit Quecksilber zu seinem Amalgam. Während man Natrium-, Gold-, Silber-, Zinn-, Magnesium-, Aluminium-, Cadmiumamalgam ohneweiters erhält, wenn man diese Metalle mit Quecksilber in der Kälte zusammenbringt, wird Eisenamalgam durch Zusammenbringen von Natriumamalgam mit Eisenvitriol gewonnen.

Nach der Art, wie sich die Metalle in ihren Legirungen verhalten, zerfallen sie in zwei Classen.

Die der ersten angehörigen, Blei, Zinn, Zink und Cadmium, prägen den Legirungen ihre eigenen physikalischen Merkmale in dem Maße auf, als sie in den Legirungen enthalten sind. Die Legirungen der zweiten Classe, in welche die meisten übrigen Metalle gehören, besitzen andere physikalische Eigenschaften als ihre Componenten. Wir haben demnach drei Classen von Legirungen zu unterscheiden je nachdem sie 1. aus den Metallen der ersten Kategorie, 2. aus denen der zweiten Gruppe oder 3. aus den Metallen beider Gruppen zusammengesetzt sind.

Im allgemeinen schmelzen die Legirungen bei niedrigerer Temperatur als irgend eines der sie zusammensetzenden Metalle. Das bekannteste Beispiel hierfür bildet das nach dem Chemiker Rose benannte Metall, welches aus 1 Theil Zinn, 1 Theil Blei und 2 Theilen Wismuth besteht und schon bei 95—98°, also unterhalb der Kochtemperatur des Wassers schmilzt. Noch leichter schmelzbar ist das Wood'sche Metall, bestehend aus 8 Theilen Blei, 15 Theilen Wismuth, 4 Theilen Zinn und 3 Theilen Cadmium; sein Schmelzpunkt liegt bei 65° C. Es scheint überhaupt, daß dem Cadmium die besondere Fähigkeit zukommt, sehr leicht schmelzbare Legirungen zu bilden, obzwar es selbst, wie aus der Tabelle der Schmelzpunkte ersichtlich, erst bei 315° schmilzt.

Die Erfahrung, daß die Legirungen in der Regel härter sind, als seine einzelnen metallischen Bestandtheile, haben sich die Gewerbe schon längst zunutze gemacht. Reines Gold, Silber und Kupfer sind zu den üblichen Verwendungen viel zu weich. Münzen und Schmuckgegenstände, die aus den reinen Edelmetallen gefertigt wären, würden einer sehr schnellen Abnützung unterliegen. Ein kleiner Zusatz von Kupfer erhöht nun die Härte derselben derart, daß diese Legirungen für den Gebrauch genügend widerstandsfähig werden. Reines Kupfer läßt sich wegen seiner Weichheit und Zähigkeit auf der Drehbank nicht bearbeiten; mit Zink legirt, bildet es aber das verhältnißmäßig harte und drehbare Messing. Mit Zinn in verschiedenen Gewichtsverhältnissen zusammengeschmolzen, gibt es die verschiedenen Bronzen und die harte, durch ihren hellen Klang ausgezeichnete Glockenspeise, ferner

das Spiegelmetall, das wegen seiner hohen Politurfähigkeit zu Reflectoren verarbeitet wird.

Ein sehr auffallendes Beispiel, wie sehr die Härte einer Legirung die ihrer Componenten übertreffen kann, bildet das aus Antimon und Blei bestehende Letternmetall. Von Blei und Antimon hat es noch die leichte Schmelzbarkeit beibehalten, aber die Weichheit des ersteren, die Sprödigkeit des letzteren ist darin nicht mehr vorhanden.

Auch gegen chemische Agentien erweisen sich die Legirungen oft widerstandsfähiger als die einzelnen Metalle. Silber, das mit mehr als seinem halben Gewichte Gold legirt ist, läßt sich dieser Mischung durch Salpetersäure nicht entziehen, obzwar es für sich von dieser Säure leicht gelöst wird.

Etwas Aehnliches ist auch von den Blei-Zinnlegirungen, die weniger als 10 Procent Blei enthalten, constatirt. Während reines Blei von den Säuren, die bei der Bereitung und Aufbewahruug von Genußmitteln in Betracht kommen, und das ist vornehmlich die Essigsäure, gelöst und auch den bleireicheren Legirungen entzogen wird, erweist sich eine bleiarme Zinnlegirung als sehr widerstandsfähig. Die aus ihr gefertigten Gegenstände geben an Speisen, an Sodawasser u. dergl. kein Blei ab. In Deutschland ist daher der Gebrauch solcher Legirungen in den Nahrungsmittelgewerben mit Recht gestattet.

In anderen Fällen wird ein Metall, indem man es mit einem anderen legirt, leichter angreifbar. So ist Platin für sich in Salpetersäure unlöslich, aber eine Platin-Silberlegirung löst sich in kochender Salpetersäure vollständig auf. Hierher dürfte auch das Aluminiumamalgam zu rechnen sein, welches das Aluminium in einer so leicht oxydirbaren Form enthält, daß es imstande ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser zu zersetzen, und daß es vom Luftsauerstoffe unter freiwilliger Erwärmung zu Aluminiumoxyd verbrannt wird, obwohl das reine Aluminium sowohl wasser- als luftbeständig ist.

Zum Schlusse möge hier die Zusammensetzung einiger der wichtigsten Metalllegierungen Platz finden.

1. Rothes Messing oder Rothguß, Tombak, werden alle Legirungen genannt, welche für 1 Theil Zink mehr als $2^1/_2$ Theile Kupfer enthalten. Der gebräuchlichste Rothguß besteht aus	Kupfer . .	85	Procent
	Zink . . .	15	»
2. Hämmerbares Messing enthält . . .	Kupfer . .	60	»
	Zink . . .	40	»
3. Die Legirung des unechten Blattgoldes (Goldschaum, Dutschgold, Knittergold)	Kupfer . .	84	»
	Zink . . .	16	»
4. Weißes Messing zu Knöpfen	Kupfer . .	43	»
	Zink . . .	57	»

5. Hartloth für Messing enthält . . .	Messing 1 Theil	—	Procent
	Zinn 1/6 »	—	»
oder auch	Messing 2 Theile	—	»
	Zink 1 »	—	»
6. Statuenbronze	Kupfer . .	88·66	»
	Zink . . .	1·28	»
	Zinn . . .	9·20	»
	Blei . . .	0·77	»
7. Glockenmetall	Kupfer .	78—80	»
	Zinn . .	22—20	»
8. Kanonenmetall	Kupfer . .	90	»
	Zinn . . .	10	»
9. Spiegelmetall für Reflectoren	Kupfer . .	65	»
	Zinn . . .	30	»
	Zink . . .	1	»
	Arsen . . .	2	»
	Silber . .	2	»
10. Schnellloth	Zink . . .	50	»
	Blei . . .	50	»
11. Wiener Neusilber	Kupfer . .	60	»
	Zink . . .	20	»
	Nickel . . .	20	»
12. Alfenide	Kupfer . .	60	»
	Zink . . .	30	»
	Nickel . . .	10	»
13. Chinesisches Packfong	Kupfer . .	40·4	»
	Zink . . .	25·4	»
	Nickel . . .	31·6	»
	Eisen . . .	2·6	»
14. Britanniametall	Kupfer . .	1·8	»
	Zinn . . .	81·9	»
	Antimon . .	16·3	»
15. Ducaten enthalten	Gold . . .	96·6	»
	Kupfer . .	1·4	»
16. Deutsche und französ. Goldmünzen enthalten	Gold . . .	90	»
17. Deutsches Silbergeld, französische 5-Francsstücke und österreichische Silbergulden	Silber . .	90	»
18. Oesterr. 20-Kreuzerstücke	Silber . .	50	»
19. Oesterr. 10-Kreuzerstücke	Silber . .	40	»

(der Rest besteht bei den genannten Münzsorten aus Kupfer).

20. Deutsche 10- und 5-Pfennigstücke . . .	Kupfer . .	75	Procent
	Nickel . . .	25	»
21. Deutsche 2- und 1-Pfennigstücke . . .	Kupfer . .	95	»
	Zinn . . .	4	»
	Zink . . .	1	»

Die Alkalimetalle.

Lithium.

Atomgewicht = 7·01, Moleculargewicht unbekannt, Symbol: Li, Wertigkeit = 1.

Wiewohl niemals in großen Mengen vorkommend, finden sich Verbindungen dieses Metalles in der Natur sehr häufig. Es ist in Form von Silicat, Carbonat und Fluorid in vielen Feldspathen, Kalksteinen und im Kryolith enthalten. Durch Verwitterung gelangt es in den Boden und aus diesem ins Wasser, so daß es fast in allen Mineralwässern nachgewiesen werden kann, am reichlichsten im Wasser der Curquelle in Baden-Baden, welches fast $^1/_3$ Procent enthält.

Zuerst wurde es im Jahre 1817 von Arfvedson in Form seines Hydroxydes aus Petalit, Spodumen und Lepidolith gewonnen.*) Das Metall wurde erst 40 Jahre später von Bunsen und Mattieson durch Elektrolyse des geschmolzenen Lithiumchlorides gewonnen. Es wird als silberweißes Metall beschrieben, härter wie Natrium und bloß 0·5936mal schwerer wie Wasser. Es schmilzt bei 180° und zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit demselben purpurrothen aber viel glänzenderen Lichte, welches die meisten Lithiumverbindungen beim Glühen in einer heißen, nicht leuchtenden Gasflamme erzeugen. Die Lithiumverbindungen haben außer in der Medicin keinerlei Verwendung gefunden. Bemerkenswert ist, daß von den Salzen, die im allgemeinen die Löslichkeitsverhältnisse der Kalium- und Natriumverbindungen zeigen, das Lithiumphosphat, $Li_3\,PO_4$, und Lithiumcarbonat, $Li_2\,CO_3$, im Wasser schwer löslich sind, während sich die entsprechenden Salze der anderen Alkalimetalle leicht lösen. Lithium bildet somit gewissermaßen einen Uebergang zur Gruppe der Erdalkalimetalle.

Natrium.

Atomgewicht = 23, Moleculargewicht unbekannt, Symbol: Na, Wertigkeit = 1.

Das Natrium ist in der Natur ungemein verbreitet. Außer im Kochsalze, Na Cl, ist es in folgenden natürlichen Salzen enthalten: in der Soda,

*) Von seinem Vorkommen in vielen Gesteinen (Lithos, griechisch, der Stein) wurde das Lithiumoxyd Lithion genannt.

$Na_2CO_3 + 10H_2O$, welche seit altersher als Bestandtheil einiger ägyptischer Seen, der Natronseen,*) bekannt ist; im Chilisalpeter oder Natriumnitrat, das in Südperu und Bolivia mächtige Lager bildet; im Glaubersalz oder Natriumsulfat und endlich im Natriumsilicat, welches in Form von Doppelverbindungen mit anderen Metallsilicaten in sehr vielen Mineralien enthalten ist. Die Asche aller Pflanzen enthält Natriumverbindungen; in der der Landpflanzen treten diese jedoch gegenüber den Kaliumverbindungen der Menge nach zurück, während sie in den Seepflanzen vorwalten. Man hat daher in früherer Zeit aus der Asche der Seetangarten Soda gewonnen in ähnlicher Weise, wie man aus Holzasche Kaliumcarbonat oder Potasche darstellen kann.

Fig. 150.

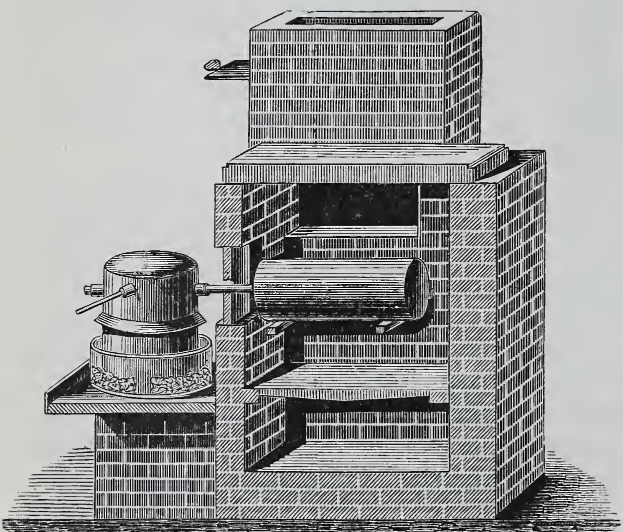
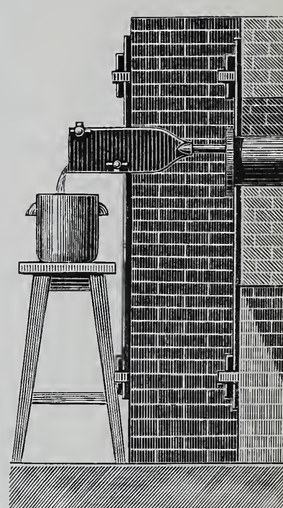


Fig. 151.



Das Natrium kann durch Elektrolyse des geschmolzenen Natriumhydroxydes gewonnen werden und wurde auch so zum erstenmale von Davy dargestellt. Jetzt wird es im Großen durch Glühen eines Gemenges wasserfreier Soda mit Kohle in schmiedeeisernen Gefäßen gewonnen. Figur 150 stellt einen der hierzu gebräuchlichen Apparate dar. Der Hals des auf Eisenstäben horizontal liegenden Cylinders ist durch eine kurze Röhre mit einer Vorlage verbunden, die von außen mit Wasser gekühlt wird und einige Centimeter hoch mit Steinöl gefüllt ist. Dieses soll das überdestillirende, condensirte Metall vor dem Zutritte des Luftsauerstoffes schützen.

*) Daher auch die ältere Bezeichnung für Soda, Natron und weiterhin auch die des Metalles.

Desselben Apparates bedient man sich auch zur Darstellung des Kaliums, nur muß in diesem Falle die Möglichkeit gegeben sein, durch einen beweglichen, korkzieherförmig gewundenen spitzen Eisenstab, welcher gegenüber der Verbindungsröhre in eine zweite Oeffnung der Vorlage beweglich eingesetzt ist, die Verstopfung des Rohres mit dem sich hierbei bildenden Kohlenoxydkalium, $K_6(CO)_6$, einer festen schwarzen Masse, die in Berührung mit Wasser heftig explodirt, zu verhüten. Die Bildung des Natriums erfolgt nach der Gleichung

$$Na_2CO_3 + 2\,C = 2\,Na + 3\,CO.$$

In neuerer Zeit ist die Fabrikationsweise des Natriums in mancher Richtung bedeutend verbessert worden. Der Vorlage gibt man jetzt die in Figur 151 vorgeführte Form. Die Zeichnung stellt das vordere Ende der Retorte mit dem Verbindungsrohre zur Vorlage dar, welche die Form einer flachen Flasche besitzt, in der sich der Natriumdampf verdichtet, um dann aus einer Oeffnung links unten in der Flasche als geschmolzenes Metall in einen mit Steinöl theilweise gefüllten Topf zu fließen. Ein Theil des Dampfes verbrennt allerdings hierbei gleichzeitig mit dem gebildeten Kohlenoxyd mit intensiv gelber Flamme. Infolge dieses Verlustes, und weil ein Theil des Natriumcarbonates nicht reducirt wird, erhält man nach diesem Verfahren nur ein Drittel der durch obige Gleichung geforderten Menge Metalles. Ein weiterer Uebelstand liegt darin, daß der Betrieb kein continuirlicher ist. Man hat daher mit Erfolg versucht, in eine auf Weißglut erhitzte aufrechtstehende Retorte, die mit Kohlenstücken gefüllt ist, geschmolzenes Natriumhydroxyd continuirlich durch eine bis auf den Boden reichende Röhre einfließen zu lassen, um so zu einem ununterbrochenen Betriebe zu gelangen. Das am Boden der Retorte sich ansammelnde Hydroxyd verflüchtigt sich und sein Dampf wird, indem er über die glühende Kohle streicht, von dieser reducirt. Selbstverständlich ist auch für einen continuirlichen Ersatz der Kohle vorgesorgt. Endlich hat man in einer eisenhältigen Kohle ein besseres Reductionsmittel gefunden. Alle diese Umstände zusammengenommen haben bewirkt, daß der Preis des Natriums, von dem ursprünglich ein Kilogramm über 100 Francs kostete, bis auf 10 Mark und darunter herabgesunken ist. Den ersten Anstoß zur Verbesserung der Natriumfabrikation haben die Bemühungen von Deville, Aluminium vermittelst der Einwirkung von Natriummetall auf Aluminiumnatriumchlorid im Großen darzustellen, gegeben.

Das Natrium kommt, durch Steinöl vor Oxydation geschützt, in viereckigen Stangen in den Handel. An frischen Schnittflächen, die an der Luft schon nach wenigen Secunden anlaufen, ist es silberweiß und bei gewöhnlicher Temperatur so weich, daß es sich zwischen den Fingern kneten läßt. Es schmilzt bei 95·6° und verdampft bei Rothglut. Der Dampf, in dünner Schichte farblos, erscheint in größeren Massen purpurfarbig. In wasserfreiem

verflüssigtem Ammoniak löst es sich zu einer blauen Flüssigkeit, welche nach Verdunstung des Lösungsmittels das Metall unverändert hinterläßt. Sein specifisches Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur beträgt 0·973. Es zersetzt, wie gelegentlich früher bemerkt wurde, sehr energisch, wenn auch weniger heftig wie Kalium, das Wasser.

Mit Kalium bildet es eine auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Legirung, welche, da sie schon beim Daraufblasen infolge der Feuchtigkeit der Athemluft Feuer fängt, vor Kurzem zur Construction eines eigenartigen Luntenfeuerzeuges benützt wurde. An einer in die Legirung tauchenden Nadel bleibt beim Herausziehen eine Spur davon haften und bewirkt, an die Lunte gehalten, beim Daraufblasen Entzündung der letzteren. Vor dem Gebrauche solcher Feuerzeuge ist dringend zu warnen, da etwa beim Gebrauche während eines Regens zur Legirung gelangendes Wasser Anlaß zu gefährlichen Explosionen und Verbrennungen geben kann.

Von den Verbindungen des Natriums sollen nur die Soda, das Natriumbicarbonat und Aetznatron ausführlicher, die anderen kurz beschrieben werden.

Von Natriumoxyden sind zwei bekannt, das stark basische Monoxyd Na_2O und das Natriumdioxyd Na_2O_2. Das erstere, durch Einwirkung von Natrium auf Natriumhydroxyd gewonnen,

$$Na + NaOH = Na_2O + H,$$

bildet eine amorphe graue Masse, die sich mit Wasser unter heftiger Erhitzung zu Natriumhydroxyd verbindet. Das zweite entsteht durch heftiges Glühen von Natriumnitrat oder durch Verbrennung des Natriums in trockener Luft oder Sauerstoff. Es ist weiß, beim Erhitzen vorübergehend gelb, verwandelt sich an der Luft unter Abgabe von Sauerstoff in Natriumcarbonat und löst sich in Wasser unter Erhitzung zu einer Flüssigkeit, die beim Kochen unter gleichzeitiger Bildung von Natriumhydroxyd Sauerstoff entwickelt.

Natriumhydroxyd, NOH, auch unter dem Namen Soda- oder Seifenstein, Laugenstein bekannt, wurde früher allgemein im Großen durch Kochen von nicht zu concentrirter Sodalösung mit gelöschtem Kalk, wobei sich nach der Gleichung

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2\,NaOH + CaCO_3$$

neben dem Natriumhydroxyd Calciumcarbonat bildet, gewonnen. Die gewonnene Aetznatronlösung wird nach passender Concentration entweder direct als Natronlauge in den Handel gebracht oder noch weiter eingedampft, bis sie in der Kälte zur festen Verbindung, die noch 33 Procent Wasser enthält, erstarrt.

Neuerdings hat man dieses Verfahren in vielen Fabriken verlassen und stellt in den Sodafabriken direct aus dem Natriumsulfat nicht erst Soda, sondern direct Aetznatron dar, indem man gerade wie bei der Sodafabrikation das Natriumsulfat mit Kalkstein und Kohle glüht, die Menge der Kohle jedoch größer wählt, als zur Darstellung von Natriumcarbonat nothwendig

wäre. Dabei wird das vorerst gebildete Natriumcarbonat durch den Ueberschuß der Kohle in Natriumoxyd übergeführt im Sinne der Gleichung

$$Na_2CO_3 + C = Na_2O + 2CO.$$

Laugt man die Masse mit Wasser aus, so entsteht aus dem Natriumoxyd seine Verbindung mit Wasser, das Natriumhydroxyd. Bei raschem Eindampfen der Lösung auf 1·5 specifisches Gewicht scheiden sich noch vorhandenes Natriumcarbonat, Natriumsulfat und Kochsalz als schwerer lösliche Verbindungen ab. Die darüber befindliche Lauge enthält außer Aetznatron noch eine eigenthümliche Verbindung von Schwefeleisen und Schwefelnatrium, welche sie ziegelroth färbt; sie wird daher Rothlauge genannt. Man dampft sie in gußeisernen Kesseln ein, und wenn die Temperatur genügend hoch gestiegen ist, werden allmählich 3—4 Theile Natriumnitrat auf 100 Theile zu erzielenden Aetznatrons zugesetzt und schließlich, nachdem das Wasser vollständig entwichen ist, bis zur Rothglut weiter erhitzt. Die Wirkung des Natriumnitrats wird durch die nachfolgenden Gleichungen illustrirt:

$$2Na_2S + 2NaNO_3 + 4H_2O = 2Na_2SO_4 + 2NaOH + 2NH_3$$
$$5Na_2S + 8NaNO_3 + 4H_2O = 5Na_2SO_4 + 8NaOH + 8N.$$

Es wird demnach bloß das Natriumnitrat bei Gegenwart von Wasser in Natriumhydroxyd umgewandelt, indem es vermittelst seines Sauerstoffes das Sulfid in schwefelsaures Salz überführt und seinen Stickstoff entweder in freiem Zustande oder als Ammoniak abgibt.

Um an Natriumnitrat zu sparen, hat man mit Erfolg durch heiße Rothlauge 6—8 Stunden lang Luft hindurchzutreiben versucht oder noch besser den Luftsauerstoff erst nach dem vollständigen Verdampfen des Lösungswassers auf die rothglühende geschmolzene Masse einwirken lassen. Das so erhaltene Aetznatron ist, obzwar beiweitem weniger rein als das nach der Kalkmethode dargestellte, für die meisten gewerblichen Zwecke verwendbar.

Auf andere Verfahrungsweisen, welche hie und da zur Gewinnung des Natriumhydroxydes dienen, wie auf die Zersetzung einer Natriumsulfatlösung mit Aetzbaryt, auf die Ueberführung von Kryolith, $Na_6Al_2Fl_{12}$, in Natriumhydroxyd und Aluminiumhydroxyd durch Kalk, auf die Umwandlung von Natriumsalpeter in Natriumoxyd und weiterhin in Hydroxyd durch Glühen mit Eisen u. s. w., kann hier bloß hingewiesen werden.

Im reinsten Zustande, aber auch am theuersten, erhält man das Natriumhydroxyd durch Einwirkung des Natriummetalles auf Wasser, eine Methode, welche wegen der dabei leicht auftretenden Explosion gewisse Kunstgriffe erfordert.

Das reine Natriumhydroxyd bildet eine weiße, faserig gefügte, spröde Masse vom specifischen Gewichte 2·13, bei dunkler Rothglut schmelzend, bei stärkerer Hitze flüchtig, bei der Schmelztemperatur des Gußeisens in Natrium, Wasser und Sauerstoff zerfallend. An der Luft zieht es begierig Kohlen=

säure an und zerfällt nach und nach, ohne wie das Kaliumhydroxyd zu zerfließen, zu einem Pulver von Natriumcarbonat. Aus stark concentrirten Lösungen scheiden sich beim Abkühlen durchsichtige Krystalle eines wasserhältigen Natriumhydroxydes, $2\,NaOH + 7\,H_2O$, ab, welche in vollkommen trockener Atmosphäre, etwa in einer Glocke neben concentrirter Schwefelsäure, vier Molecüle Wasser verlieren.

Das Aetznatron wie auch das Kaliumhydroxyd wirkt stark ätzend. Es wird in der chemischen Industrie zu den verschiedenartigsten Zwecken, besonders aber zur Herstellung der Seife verwendet.

Den Gehalt einer wässerigen Lösung von Natriumhydroxyd, oder auch eines festen Präparates von dieser Verbindung erfährt man am bequemsten durch eine alkalimetrische Bestimmung, welche im Wesentlichen auf der Ermittelung der Menge einer Säure (Salz- oder Schwefelsäure) von bekannter Concentration beruht, die ein gemessenes Quantum der Probe genau zu neutralisiren vermag. Wenden wir beispielsweise verdünnte Schwefelsäure an, welche im Liter genau 49 Gramm H_2SO_4 enthält, also im Kubikcentimeter 0·049, so wird nach der Neutralisationsgleichung

$$\underset{2 \times 40}{2\,NaOH} + \underset{98}{H_2SO_4} = Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$

entsprechend dem Verhältniß 98 Schwefelsäure : 80 Aetznatron oder 49 : 40, jeder Kubikcentimeter der verdünnten Säure, welcher bis zur vollständigen Neutralität hinzugefügt werden mußte, 0·040 Gramm $NaOH$ anzeigen. Zur Erkennung der eingetretenen neutralen Reaction dient Lackmustinctur, vermittelst welcher die zu prüfende Lauge oder die Auflösung des festen Präparates mäßig stark blau gefärbt wird. Bei allmähligem Zusatze der Säure aus einer Bürette gelangt man endlich an einen Punkt, wo die rein blaue Farbe in Violett umschlägt; nun hält man mit dem Säurezusatz ein und liest an der Bürette den Verbrauch der Säuremenge ab. Da jedoch auch Natriumcarbonat, welches fast in jedem Aetznatron enthalten ist, Schwefelsäure zu neutralisiren vermag muß man das kohlensaure Salz vorher in einen Zustand bringen, in welchem es die alkalimetrische Bestimmung nicht zu stören vermag. Dies geschieht, indem man von der Lauge 50 Kubikcentimeter in einen verschließbaren Kolben bringt, der bis zu einer an seinem Halse angebrachten Marke 200 Kubikcentimeter faßt, sodann Chlorbaryumlösung hinzufügt, so lange noch der Niederschlag von Baryumcarbonat, der dadurch entsteht, zunimmt, und noch darüber hinaus, endlich mit destillirtem Wasser bis zur Marke auffüllt, gut umschüttelt und klar absetzen läßt. An Stelle des vorher vorhanden gewesenen Natriumcarbonates enthält nun die Flüssigkeit neutral reagirendes Chlornatrium, entstanden nach der Gleichung

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2\,NaCl.$$

Das Baryumcarbonat hat sich als weißer Schlamm zu Boden gesetzt. Man entnimmt nun der klaren Flüssigkeit mit der Pipette einen bekannten Bruchtheil ($^1/_{10}$, $^1/_5$, $^1/_4$) und titrirt ihn nach Zusatz von Lackmus mit Säure. Die jetzt verbrauchte Säuremenge hat bloß zur Neutralisation des Natriumhydroxydes gedient. Man rechnet sie auf die ganze angewandte Probemenge um, von der man ausgegangen ist.

Wenn auch weniger genau, kann man in sehr bequemer Weise den Gehalt einer Natronlauge an Natriumhydroxyd aus der vermittelst des Aräometers ausgeführten Dichtebestimmung erfahren. Die nachfolgende Tabelle enthält in der ersten Spalte die Procentgehalte des Natriumhydroxydes, welche den in der zweiten Spalte verzeichneten specifischen Gewichten der Lauge entsprechen.

Procente Natriumhydroxyd	Specifisches Gewicht	Procente Natriumhydroxyd	Specifisches Gewicht
1	1·012	31	1·343
2	1·023	32	1·351
3	1·035	33	1·363
4	1·046	34	1·374
5	1·059	35	1·384
6	1·070	36	1·395
7	1·081	37	1·405
8	1·092	38	1·415
9	1·103	39	1·426
10	1·115	40	1·437
11	1·126	41	1·447
12	1·137	42	1·456
13	1·148	43	1·468
14	1·159	44	1·478
15	1·170	45	1·488
16	1·181	46	1·499
17	1·192	47	1·508
18	1·202	48	1·519
19	1·213	49	1·529
20	1·225	50	1·540
21	1·236	51	1·550
22	1·247	52	1·560
23	1·258	53	1·570
24	1·269	54	1·580
25	1·279	55	1·591
26	1·290	56	1·601
27	1·300	57	1·611
28	1·310	58	1·622
29	1·321	59	1·633
30	1·332	60	1·643

Der Gebrauch dieser Tabelle, welche eigentlich nur für reine Natronlauge gilt, wird in dem Maße unzuverlässiger, als das zu prüfende Aetznatron fremde Beimengungen enthält.

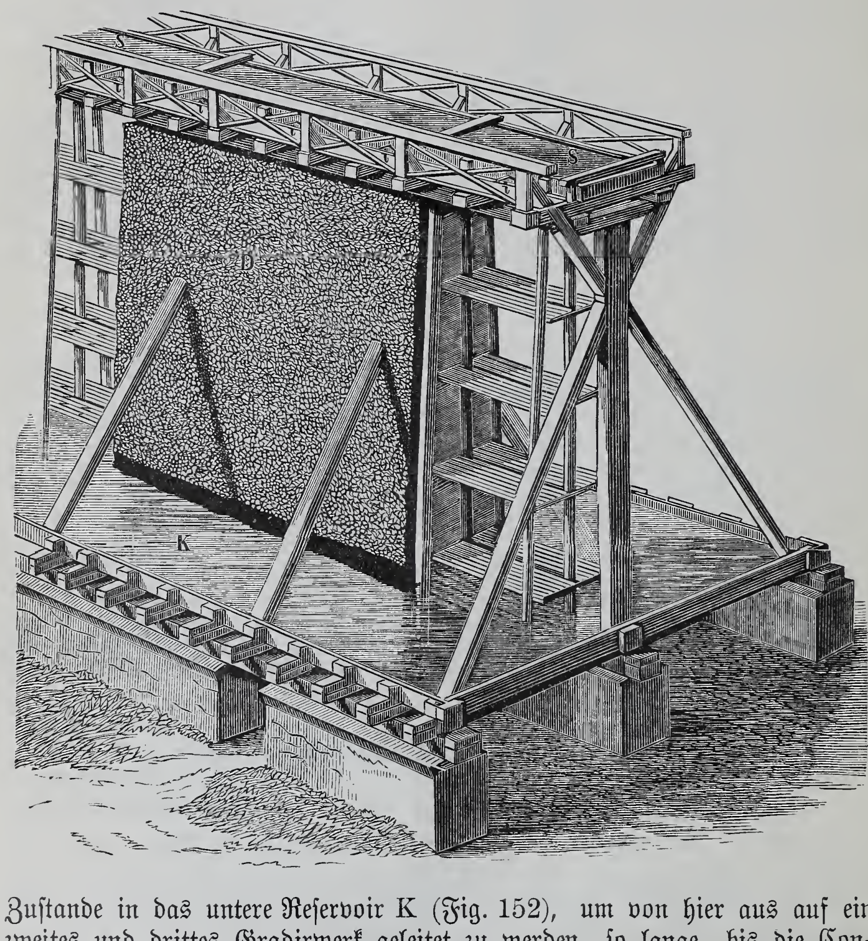
Chlornatrium (Kochsalz, Steinsalz), Na Cl.

Diese wichtige Natriumverbindung ist in der Natur sehr verbreitet und kommt in großen Massen vor. Es wird entweder aus seinen wässerigen Lösungen, die als Salzsoolen an vielen Orten zutage treten, oder aus Meerwasser, welches durchschnittlich 3·1 Procent davon enthält, durch Verdampfung in fester Form ausgeschieden oder auch bergmännisch gewonnen, so in dem berühmten Salzbergwerke zu Wieliczka oder den ausgedehnten Salzlagern von Staßfurth bei Magdeburg.

Behufs **Gewinnung des Kochsalzes** aus den Salzsoolen ist als erste Stufe der Concentration seit langem ein eigenthümliches Verfahren üblich, welches darauf berechnet ist, an Brennmateriale zu sparen: das **Gradirverfahren**. Die Salzsoole wird in hochgestellte Reservoirs gepumpt,

aus denen man sie durch eine etwa 3 Meter hohe, aus Dornen oder Reisig gebildete Wand laufen läßt, die an einem möglichst zugigen Orte so aufgestellt ist, daß der dort häufigste Wind sie quer durchstreicht. Die Flüssigkeit verliert, indem sie so der bewegten Luft mit möglichst großer Oberfläche dargeboten wird, einen Theil ihres Wassers und gelangt in concentrirterem

Fig. 152



Zustande in das untere Reservoir K (Fig. 152), um von hier aus auf ein zweites und drittes Gradirwerk geleitet zu werden, so lange, bis die Concentration jene Grenze erreicht hat, die zu überschreiten erfahrungsgemäß beim Gradiren unmöglich oder unvortheilhaft ist. Das Maximum der Concentration oder der »Löthigkeit«, die das Gradiren zu erreichen gestattet, beträgt 22—23 Procent Na Cl.

Aus nachfolgenden, dem Betriebe der Saline (Salzsudwerk) Dürenberg entnommenen Daten läßt sich der Effect der einzelnen auf einander

folgenden Gradirungen ersehen. Die ursprünglich 7·7löthige Soole ist nach der ersten Gradirung 11·15-, nach der zweiten 16·1-, nach der dritten 22löthig.

Die Gradirung schließt nicht bloß eine Concentration, sondern auch eine Reinigung der Salzsoole in sich: an den Reisigbündeln des Gradirwerkes setzen sich Gyps, Calcium- und Mangnesiumcarbonat und Eisenoxyd als sogenannter Dornstein an. Würde man eine mehr als 23löthige Soole noch einmal gradiren, so würde ein kochsalzhältiger Dornstein entstehen, also Verlust an Kochsalz eintreten.

Die so concentrirte Soole wird in großen Pfannen von Eisenblech in den sogenannten Salzkothen oder Siedehäusern versotten. Diese Operation zerfällt in zwei Stufen: in das »Stören« und das »Soggen«. Während des Störens wird bei unverändert gehaltenem Niveau stark gefeuert so lange, bis sich an der Oberfläche die würfelförmigen, zu trichterartigen Gebilden angeordneten Kochsalzkrystalle zu zeigen beginnen. Während dieser Zeit hat sich ein aus Gyps, Eisenoxyd, Calcium- und Magnesiumcarbonat, schwefelsaurem Natrium, schwefelsaurem Magnesium und organischer Substanz neben wenig Kochsalz bestehender Niederschlag ausgeschieden, den man theils mit Krücken entfernt, theils nach dem Ablassen der Soole an den Wänden der Pfanne festhaftend als Pfannenstein vorfindet. Das Stören muß unter wallendem Kochen vorgenommen werden, damit sich möglichst viel losen Niederschlages und möglichst wenig Pfannenstein bildet. Nach beendigtem Stören wird die Salzlauge in andere Pfannen abgelassen, in denen bei mäßiger Feuerung, etwa bei 75—90° C., die weitere Verdampfung und von der Oberfläche aus erfolgende Abscheidung des Kochsalzes, das »Soggen«, geschieht. Das während dieser Operation ausgeschiedene Salz wird mit Krücken aus der Flüssigkeit gezogen und in einen Raum oberhalb der Pfanne gebracht, in dem es verbleibt, bis alle Lauge zurückgetropft ist. Von da gelangt es in einen Trockenraum, dessen Temperatur 60—65° C. beträgt. In dieser Form ist das Kochsalz für technische und landwirtschaftliche Zwecke ohneweiters verwendbar. Soll es aber als Genußmittel verwendet werden, so muß es noch eine weitere Reinigung durch Umkrystallisiren erfahren.

Das Viehsalz ist Steinsalz, welches aus steuerpolitischen Gründen durch gewisse Zusätze für den menschlichen Genuß untauglich gemacht wurde. Als Zusätze werden Eisenoxyd, Kohle, Lehm benützt.

Das reine Kochsalz, wie man es in vielen Salzbergwerken vorfindet, bildet wasserhelle, würfelförmige Krystalle, welche in drei aufeinander senkrechten Richtungen leicht spaltbar sind und meist Decrepitationswasser enthalten, d. h. Wasser, das in den Krystallen nicht chemisch gebunden, sondern bloß mechanisch eingeschlossen vorhanden ist. Beim Erhitzen solcher Krystalle werden dieselben durch den Druck des in ihrem Innern auftretenden Wasserdampfes zersprengt. Sie zerfallen unter knisterndem Geräusche in kleine Partikelchen, sie decrepitiren.

Die Löslichkeit des Kochsalzes wird von der Temperatur nur wenig beeinflußt. 100 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 36, bei Siedhitze 39 Theile Chlornatrium. Beim Abkühlen einer concentrirten Kochsalzlösung unter 0° scheiden sich durchsichtige, säulenförmige Krystalle aus, die aus krystallwasserhältigem Kochsalze bestehen, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur trübe werden, indem sie in kleine Kryställchen wasserfreien Kochsalzes und Wasser zerfallen.

Das Kochsalz ist von großer Wichtigkeit für die Ernährung. Wir haben es nicht bloß als eine Würze unserer Speisen, sondern im gewissen Sinne als ein Nahrungsmittel anzusehen. Daß die dem Körper nothwendige Menge Kochsalz herbeigeschafft werden muß, ist selbstverständlich, und es ist daher wenig auffallend, daß die Thiere, welche eine nur geringe Menge desselben in ihrer regelmäßigen Nahrung finden, es noch direct zu sich nehmen. Außer zur Nahrung für Menschen und Vieh wird das Salz auch mitunter zur Düngung benützt und findet namentlich eine ausgebreitete Anwendung in der technischen Chemie. Als Hauptmaterial der Sodafabrikation bildet es gewissermaßen die Grundlage sämmtlicher chemisch-technischer Gewerbe, die alle mehr oder weniger mit diesem wichtigsten aller chemischen Fabrikationszweige zusammenhängen.

Natriumnitrat oder Chilisalpeter, $NaNO_3$

findet sich in beträchtlicher Menge in einem thonigen Lager im Districte Atacama zwischen Peru und Chili und ist ein wichtiger Handelsartikel. Dieser rohe Chilisalpeter enthält noch andere Stoffe beigemengt, insbesondere Chlor- und Jodnatrium, auch schwefelsaures Natrium, doch ist davon das Natriumnitrat durch Umkrystallisiren leicht zu trennen. Die Mutterlaugen werden auf Jod verarbeitet. Das Salz läßt sich rein darstellen durch Neutralisiren von Natronlauge oder kohlensaurem Natrium mit Salpetersäure und Krystallisiren der durch Abdampfen concentrirten Lösung. Das salpetersaure Natrium krystallisirt in Rhomboëdern, schmeckt salzig-kühlend, doch weniger als das Kaliumsalz, löst sich in zwei Theilen kalten und in weniger als seinem gleichen Gewichte heißen Wassers; Alkohol löst nichts davon auf. Der Chilisalpeter wird indirect zur Bereitung von Schießpulver benützt, indem man daraus durch chemische Umsetzung salpetersaures Kalium bereitet. Außerdem dient er zur Darstellung von Salpetersäure.

Neutrales Natriumsulfat (Dinatriumsulfat), schwefelsaures Natrium, Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10H_2O$, findet sich ziemlich häufig in der Natur. An mehreren Orten Ungarns, Schwedens, Sibiriens u. s. w. wittert es aus dem Boden. Außerdem findet es sich in geringer Menge im Meerwasser und in mehreren Salzsoolen. Aus letzteren gewinnt man es nicht selten dadurch, daß man die Mutterlauge dieser Salzsoolen der Winterkälte aussetzt, wodurch sich die Löslichkeit des Glaubersalzes so vermindert, daß ein

großer Theil desselben herauskrystallisirt. Wegen der bekannten abführenden Wirkung des Glaubersalzes gehören die Glaubersalzquellen zu den geschätztesten Mineralwässern, unter denen das Marienbader Wasser (Kreuzbrunnen und Ferdinandsquelle) und der Karlsbader Sprudel den ersten Rang einnehmen. Endlich wird es in großartigem Maßstabe bei der Sodafabrikation aus Steinsalz, außerdem als Nebenproduct bei der Darstellung von Salzsäure (aus Kochsalz) und Salpetersäure (aus Chilisalpeter) mittelst Schwefelsäure erhalten. In Staßfurt gewinnt man bei der Verarbeitung der Abraumsalze eine Lösung von Kieserit (Magnesiumsulfat) und Steinsalz als Nebenproduct, aus welcher sich durch Abkühlung (im Winter) Glaubersalz ausscheidet. Letzteres krystallisirt aus und wird durch Umkrystallisiren gereinigt, während Chlormagnesium in Lösung bleibt. Das auf diese Weise bereitete Glaubersalz ist frei von Eisenverbindungen und deshalb für Glasfabriken stark begehrt. Das Glaubersalz erscheint in großen, wasserhellen, monoklinischen Krystallen, welche an der Luft sämmtliche 10 Molecüle Wasser unter Verwitterung verlieren. Die Krystalle lösen sich im Wasser leicht unter Wärme-Absorption. Am meisten löst Wasser von 33° C. (100 Theile Wasser 322 Theile Glaubersalz). Schwefelsaures Natron findet nicht bloß in der Soda- und Glasfabrikation, sondern auch bei der Bereitung des Ultramarins eine nennenswerte Verwendung. — Glauber entdeckte dieses Salz 1658 in dem Rückstande von der Destillation des Kochsalzes mit Schwefelsäure und nannte es Wundersalz (weil er die Bildung eines neuen Salzes nicht erwartete).

Saures Natriumsulfat (Natriumhydrosulfat), $NaHSO_4$, wird erhalten, indem man das neutrale Salz mit Schwefelsäure erhitzt. Das Mengenverhältniß von neutralem Natriumsulfat und freier Säure ergibt sich aus der Gleichung

$$Na_2SO_4 + H_2SO_4 = 2\,NaHSO_4.$$

Die Hitze darf nicht zu sehr gesteigert werden, weil sonst unter Abgabe von Wasser Natriumpyrosulfat $Na_2S_2O_7$ entsteht. Das saure Natriumsulfat krystallisirt aus warmer wässeriger Lösung ohne, aus kalter mit einem Molecül Krystallwasser.

Neutrales Natriumsulfit (schwefligsaures Natrium), Na_2SO_3, wird erhalten, indem man in eine Auflösung von Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat Schwefeldioxyd bis zur neutralen Reaction einleitet und die Lösung durch Abdampfen zur Krystallisation bringt. Das Salz krystallisirt in der Wärme wasserfrei, in der Kälte mit 7 Molecülen Wasser. Es ist leicht löslich.

Das saure Natriumsulfit, $NaHSO_3$, wird durch anhaltendes Einleiten von Schwefeldioxyd in einen Brei von Wasser und neutralem Natriumsulfit gewonnen. Es ist leichter löslich wie das neutrale Salz, bildet kleine glän-

zende Prismen und verliert schon beim Liegen an der Luft, indem es sich in neutrales Salz umwandelt, Schwefeldioxyd und Wasser.

$$2\,NaHSO_3 = Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O.$$

Das unterschwefligsaure Natrium (Natriumthiosulfat, Fixirsalz, Antichlor), $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$, wurde bereits besprochen.

Soda, neutrales Natriumcarbonat (kohlensaures Natrium), Na_2CO_3. Dieses außerordentlich wichtige Salz findet sich entweder in der Natur als solches vor, oder es wird aus der Asche von Seepflanzen oder endlich aus irgend einer anderen natürlich vorkommenden Natriumverbindung, dem Kochsalze, dem Kryolith oder Natriumnitrat, auf künstlichem Wege gewonnen.

Die Soda findet sich entweder gelöst in den sogenannten Natronseen Aegyptens, Centralafrikas, der Gegend des caspischen und schwarzen Meeres, Californiens, Mexicos und mehrerer südamerikanischer Staaten, oder es wittert, wie in Südungarn, als dünne Kruste aus dem Boden aus.

Die aus den ägyptischen Seen gewonnene Soda kommt als Trona in den Handel und nimmt ihren Weg meist nach Venedig, wo sie in der Glasfabrikation Verwendung findet. Die in Columbia aus einem See im Thale La Lagonilla gewonnene Soda, dort Urao genannt, wird wie auch sonst die meisten natürlich vorkommenden Sodasorten an ihrem Fundorte verbraucht. Sie krystallisirt während der zwei heißesten Monate aus dem See aus und wird durch Taucher vom Grunde heraufgeholt. Unter der spanischen Regierung wurde ihre Gewinnung als Monopol betrieben und dieselbe zur Bereitung des eingedickten Tabaksaftes, Mo genannt, verwendet. Die in der Provinz Catamarca im Argentinischen in großer Menge vorkommende Soda wird dort Ccolpa genannt. Die südungarische natürliche Soda endlich wird im rohen Zustande als Széksó in den Handel gebracht. Die aus der Seetangasche gewonnene Soda enthält von 3—30 Procent Natriumcarbonat je nach der Tangart, aus der sie gewonnen wurde. Der Gewinnungsproceß besteht bloß in der Auslaugung der Asche und Eindampfung der so gewonnenen Lauge. Landpflanzenasche gibt an Wasser hauptsächlich Kaliumcarbonat oder Potasche ab, kann daher nicht zur Gewinnung von Soda verwendet werden. Das Verbrennen der Tange, welches in flachen Gruben vorgenommen wird, führt zu einem harten, geschmolzenen Producte, welches in dieser Form als Sodaasche in den Handel gebracht wird. Ihr Handelswert richtet sich selbstverständlich nur nach dem Gehalte an Natriumcarbonat. Obenan steht die Soda von Alicante, Malaga, Chartagena und den Canaren, Barilla genannt, mit 25—30 Procent Na_2CO_3, ihr folgt die in Narbonne aus der Pflanze Silicornia annua gewonnene Sorte, unter dem Namen Salicor bekannt, mit 14 Procent Sodagehalt; Blanquette, die Soda von Aigsmort, die Arexsoda aus Armenien, die Varech- und Kelpsoda sind geringwertigere Sorten. Endlich wird der

Destillationsrückstand, welcher bei der Fabrikation von Spiritus aus Rübenmelasse in den Destillirblasen bleibt, die Melassenschlempe, auf Kalium- und Natriumcarbonat verarbeitet, deren Trennung indes nur unvollkommen gelingt. Die Melassensoda ist immer potaschehältig, die Melassenpotasche immer mit Soda verunreinigt.

Die künstliche Darstellung der Soda hat seit den französischen Revolutionskriegen einen ungeheuren Aufschwung genommen. Sie bildet heute das Fundament fast der gesammten chemischen Großindustrie. Die unmittelbar Veranlassung zur Steigerung der Sodafabrikation haben diese Kriege selbst gegeben. Bis dahin wurde fast die gesammte Soda, die in Frankreich verbraucht wurde, aus Spanien importirt. Durch die Continentalsperre wurde neben anderem auch die Einfuhr der Barilla nach Frankreich unterbunden. Die im Lande selbst erzeugte Potasche, welche allenfalls in den Gewerben die Soda hätte ersetzen können, wurde fast ausschließlich in den Salpeterplantagen zur Gewinnung von Salpeter, welche wegen des gesteigerten Schießpulververbrauches forcirt werden mußte, verwendet. In dieser Noth erließ im Jahre 1793 der Wohlfahrtsausschuß einen Aufruf, welcher zur Publication von Verfahrungsarten, Soda aus Kochsalz zu gewinnen, aufforderte. Unter den infolge dessen veröffentlichten Vorschlägen erwiesen sich die von Leblanc herrührenden als zweckmäßig und bilden noch heute die Grundlage des nach ihrem Erfinder benannten Verfahrens. Dem Leblanc'schen Sodaverfahren erwuchs neuerer Zeit im »Ammoniaksodaverfahren von Solvay« eine mächtige und siegreiche Concurrenz. Daneben haben von den vielen noch in Vorschlag gebrachten Fabrikationsmethoden nur noch das »Kryolithverfahren« und die Sodafabrikation aus Natriumnitrat, welch letztere mit der Gewinnung von Kalisalpeter aus Natronsalpeter verbunden ist, industrielle Bedeutung.

Das Leblanc'sche Sodaverfahren zerfällt in folgende Einzelprocesse:

a) Umwandlung von Kochsalz in Natriumsulfat durch Erhitzen mit Schwefelsäure.

b) Ueberführung von Natriumsulfat in Natriumcarbonat durch Glühen mit Kohle und Kalkstein. Dabei wird das Natriumsulfat gemäß der Gleichung

$$Na_2\,SO_4 + 4\,C = Na_2\,S + 4\,CO$$

zu Natriumsulfid reducirt.

Natriumsulfid und Kalkstein geben Calciumsulfid und Natriumcarbonat.

$$Na_2\,S + Ca\,CO_3 = Na_2\,CO_3 + Ca\,S.$$

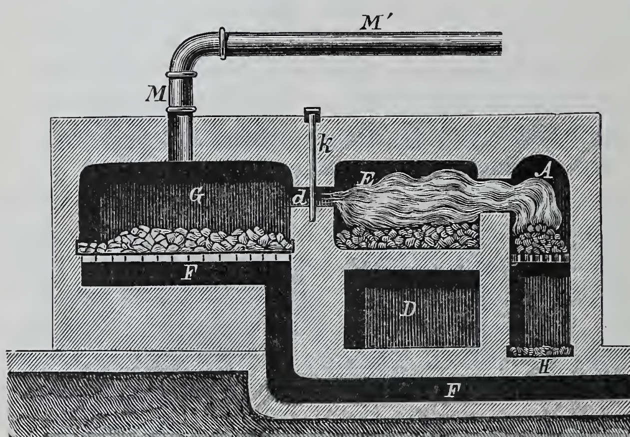
c) Reinigung der Rohsoda und

d) Regenerirung des Schwefels aus den Sodarückständen. Der regenerirte Schwefel wird in den mit den Sodawerken verbundenen Schwefelsäurefabriken wieder in Schwefelsäure zurückverwandelt.

Die Sodafabrikation bildet somit ein typisches Beispiel für einen chemischen Kreisproceß, wenigstens was die Schwefelsäure, die dabei in Verwendung kommt, betrifft.

Die auf Seite 142 besprochene Art der Ueberführung des Chlornatriums in Natriumsulfat und Salzsäure wird wohl angewendet, wenn es sich hauptsächlich um Gewinnung der letzteren handelt. In den Sodawerken hat jedoch der Sulfatofen die in Figur 153 vorgeführte Form angenommen. Die Zeichnung stellt einen Ofen dar, der aus zwei Abtheilungen besteht. Der Raum G dient zur Aufnahme des Kochsalzes, welches man auf seiner gußeisernen Sohle mit erwärmter Schwefelsäure zusammenbringt. Fast zwei Drittel der Salzsäure entweichen durch das Rohr M M', um vermittelst Coaksthürmen, wie sie Seite 143 und 144 dargestellt sind, in Wasser aufgefangen zu werden. G wird vermittelst der Feuerluft der Feuerung A,

Fig. 153.



welche um die Abtheilung E herum durch den Canal F F in die Esse entweicht, erwärmt. G kann von E durch den Schieber K während dieses Theiles der Operation abgeschlossen werden, Um das Kochsalz vollständig in neutrales Natriumsulfat umzuwandeln und das Chlor in Form von Salzsäure ganz auszutreiben, wird nun die Mischung nach E gebracht, wo sie direct durch die Flamme der Feuerung A erhitzt wird und zwar stärker als in G. Die aus E entweichende Salzsäure entweicht mit der Feuerluft und muß, bevor sie in die Esse gelangt, einen von Wasser durchrieselten Coaksthurm passiren. Nichtsdestoweniger gelangt ein Theil des Chlorwasserstoffgases, weil seiner vollständigen Absorption die starke Verdünnung mit indifferenten Gasen im Wege steht, theilweise in die Esse und von da in die Umgebung der Fabrik. Die neueren Constructionen von Sulfatöfen, auf welche einzugehen der beabsichtigte Umfang dieses Werkes verbietet, haben diesen Uebelstand mit Erfolg zu beseitigen versucht.

Das dem Sulfatofen entnommene schwefelsaure Natrium wird nun der zweiten Operation, der Umwandlung in Rohsoda unterzogen. Zu diesem Behufe werden 100 Theile Sulfat mit 90 bis 121 Theilen Kreide oder Kalkstein und 40—75 Theilen Kohle in Flammenöfen (Fig. 154) erhitzt. Das

Fig. 154.

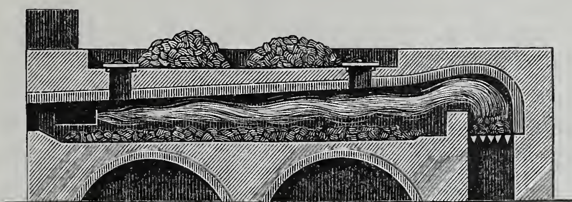
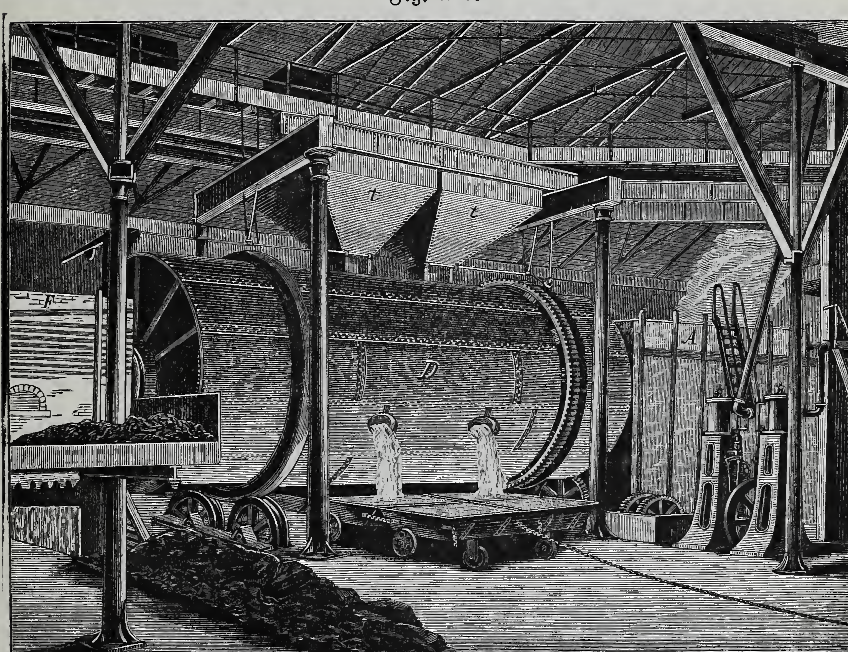


Fig. 155.

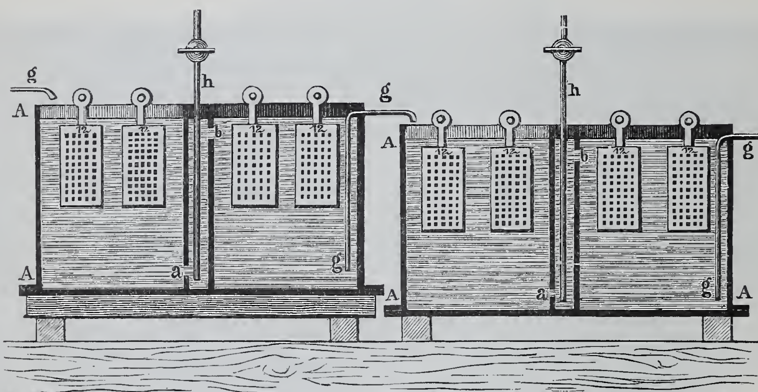


Gemenge, welches nicht fein zu sein braucht, wird in der oberen Etage des Ofens vorgewärmt, um dann eine halbe Stunde lang auf dem Herde der unteren Etage zu verbleiben. Die Temperatur der Sodaschmelze beträgt 700 bis 1000°.

Auch in der Construction der Sodaöfen haben in der neueren Zeit wichtige Verbesserungen platzgegriffen. Man verwendet jetzt in vielen Sodafabriken drehbare Sodaöfen oder Revolver, in welchem der Herd durch einen

Cylinder gebildet wird, der um eine horizontale Axe drehbar ist. Eine solche Anlage ist in Figur 155 veranschaulicht. F ist die Feuerung, D der eigentliche Revolver, aus Schmiedeeisen gefertigt und innen mit feuerfesten Steinen ausgefüttert, außen mit zwei Stahlringen versehen, welche auf vier kleinen Rädern ruhen. Die Drehung erfolgt durch Zahnradübersetzung vermittelst zweier danebenstehender gekuppelter kleiner Dampfmaschinen. t sind die Trichter zur Einführung des Rohmaterials und A Abdampfpfannen zur Verwertung der Wärme der abziehenden Gase. Ist der Cylinder gefüllt, so läßt man die Hitze etwa 10 Minuten lang auf die Füllung desselben wirken und gibt ihm dann eine halbe Umdrehung; nach je 5 Minuten wird dies wiederholt, bis der Proceß beendigt ist. Dies ist nach etwa $1^1/_2$ Stunden der Fall. Zur Beobachtung der Operation wird von Zeit zu Zeit eine

Fig. 156.



in dem Cylinder angebrachte Thüre geöffnet. Die flüssige Schmelze läßt man nun durch zwei während der Operation verschlossene Oeffnungen in eiserne, auf Rädern montirte Gefäße abfließen. Ein solcher Revolver, wie er für die Widnes Alkali-Company zu Widnes gebaut wurde, ersetzt 18 Handöfen und nimmt dabei bloß den Raum von drei derselben ein.

Nun erfolgt die Reinigung der sogenannten Rohsoda.

Die Schmelze bleibt 3—6 Tage an der Luft liegen, damit sie lockerer und dem Wasser beim Auslaugen zugänglicher werde. Denn schafft man sie in viereckige eiserne Seihkästen von $1^1/_2$ Meter Höhe, 1 Meter Breite und $^1/_2$ Meter Tiefe, deren sämmtliche Wandungen durchlöchert sind. Die gefüllten Kästen werden nun in die mit warmem Wasser gefüllten Auslaugekufen gehängt. Figur 156 zeigt ein System zwei solcher Kästen A A mit den eingehängten Seihern. Jeder Kasten hat eine doppelte Scheidewand, die nur durch die Oeffnungen a b mit einander communiciren. Zwischen diesen Scheidewänden reichen die Dampfröhren h bis nahe an die Böden der Kästen und endigen hier in eine horizontale Röhre von der

Breite des Kastens. Aus dieser wird durch kleine Oeffnungen in derselben ein Dampfstrom zur Erhaltung einer constanten Temperatur von 45° C. eingeleitet. Diese Auslaugekästen sind terrassenförmig aufgestellt, bis zu 12 an der Zahl. Unterhalb der untersten Kufe befindet sich ein Klärbassin, in welches die gesättigte Lauge abfließen kann. Bei Beginn des Auslaugens werden zwei Seihkästen in das unterste Auslaugegefäß, nach einer halben Stunde in das nächst höher gelegene und so fort bis in das höchst liegende gebracht, um dann darüber 30 Minuten zum Abtropfen aufgestellt zu werden. An Stelle des das unterste Gefäß verlassenden Seihers kommt ein mit frischer Rohsoda gefüllter, der denselben Weg durch die höher stehenden Kufen zurücklegt u. s. f. Die Auslaugegefäße stehen mit einander durch Röhren in Verbindung, welche im oberen in den Boden, im nächst tieferen in der Höhe des Flüssigkeitsniveaus des vorhergehenden höher gestellten Gefäßes münden. So oft in das unterste Gefäß frische Rohsoda gebracht wird, läßt man in das oberste dem Volum nach doppelt so viel frisches warmes Wasser zu, als Rohsoda eingehängt wurde. Dadurch wird die schwerere Lauge in das nächste Gefäß, aus diesem die noch schwerere in das tiefer stehende u. s. f. gedrängt. Rohsoda und frisches Wasser, beziehungsweise noch ungesättigte Lauge, bewegen sich so fortwährend in entgegengesetzter Richtung. Durch dieses in der chemischen Industrie übrigens oft angewendete »Gegenstromsystem« ist man imstande, mit der geringsten Menge Wasser in der kürzesten Zeit und bei ununterbrochenem Betriebe die vollständigste Auslaugung zu erzielen. Der ausgelaugte Rückstand, der das oberste Gefäß verläßt, ist vollständig erschöpft, die Lauge, die ins Klärbassin abfließt, vollständig gesättigt. Die geklärte Lauge wird in einer Reihe großer terrassenförmig aufgestellter Pfannen eingedampft, während man das dabei sich ausscheidende Salz fortwährend herauskrückt. Das so ausgeschiedene »Sodamehl« hat die Zusammensetzung $Na_2 CO_3 + H_2 O$. Die schließlich verbleibende Mutterlauge (Rothlauge) besteht fast nur aus Aetznatron und schwefelsaurem Natrum. Das ausgesoggte Salz wird vermittelst der Centrifuge von der Mutterlauge möglichst befreit und in einem Flammenofen bei Luftzutritt geglüht. Dadurch wird das anhängende Schwefelnatrium zu Natriumsulfat oxydirt; das nun weiß gewordene Product ist die calcinirte Soda des Handels.

Das erstausgesoggte Salz ist das reinste, und in dem Maße, als sich in den Laugen die fremden Salze immer mehr und mehr ansammeln, verschlechtert sich die Qualität des aus ihnen gewonnenen Sodamehles. Das Fabrikat wird gewöhnlich so sortirt, daß der Gehalt an eigentlichem Natriumcarbonat von einer Sorte zur anderen um 5 Procent abnimmt. Je ein Procent $Na_2 CO_3$ wird als 1° bezeichnet; eine 70grädige Soda enthält demnach 70 Procent Natriumcarbonat. Der Rest ist Sulfat und Kochsalz neben wenig schwefligsaurem Natrium.

Behufs Darstellung der Krystallsoda, $Na_2CO_3 + 10HO$, welche 63 Procent Wasser enthält, wird die calcinirte Soda in heißem Wasser gelöst und die durch Absetzenlassen geklärte Flüssigkeit in eisernen Gefäßen langsam erkalten gelassen. Dabei scheidet sich das Salz in großen durchsichtigen monoklinen Tafeln aus, welche beim Erhitzen auf 50° in ihrem Krystallwasser zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen und an der Luft, indem 9 Molecüle Wasser abgegeben werden, undurchsichtig werden und schließlich zu einem weißen Pulver zerfallen. Aus 50° warmem Wasser krystallisirt die Soda bloß mit 7 Molecülen Wasser.

Eine wichtige Frage für die Leblanc-Sodafabrikanten ist die Rückgewinnung des Schwefels aus jenen in Wasser unlöslichen Rückständen, welche beim Auslaugen der Rohsoda verbleiben. Sie enthalten als Hauptbestandtheile Schwefelcalcium, Schwefeleisen, Calciumthiosulfat, zusammen bis 50 Procent, neben Calciumcarbonat, bis 25 Procent, gebundene und freie Kieselsäure, bis 10 Procent, und wechselnde Mengen von Kalk, Magnesia, Thonerde, Natron, Kohle und schwefligsaurem Calcium. Nach dem neuen Verfahren von Schaffer und Helbig wird aus diesen Rückständen aller Schwefel gewonnen, indem man das Schwefelcalcium durch Zusatz von Chlormagnesium zersetzt, wobei Magnesiumsulfid entsteht,

$$CaS + MgCl_2 = MgS + CaCl_2,$$

welches durch Wasserdampf in Magnesiumhydroxyd und Schwefelwasserstoff zerlegt wird.

$$MgS + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2S.$$

Den Schwefelwasserstoff läßt man mit schwefeliger Säure zusammentreffen, um so schließlich den Schwefel zu gewinnen:

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O.$$

Das Calciumcarbonat bleibt dabei unverändert und kann wieder benützt werden. Das Magnesiumhydroxyd wird entweder wieder in Chlormagnesium verwandelt oder zweckmäßig in der Ammoniaksodafabrikation zur Gewinnung von Ammoniak aus Chlorammonium verwendet.

Der Ammoniaksodaproceß beruht auf der Wechselwirkung von Ammoniumbicarbonat auf concentrirte Kochsalzlösung bei gewöhnlicher Temperatur. Dabei entsteht Chlorammonium und schwerlösliches Natriumbicarbonat, das sich ausscheidet:

$$NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Das Ammoniumbicarbonat wird in der Salzsoole selbst erzeugt, indem man diese mit Ammoniak versetzt und Kohlendioxyd einleitet:

$$NH_3 + H_2O + CO_2 = NH_4HCO_3.$$

Das ausgeschiedene Natriumbicarbonat wird von der chlorammoniumhältigen Lauge getrennt und durch Erhitzen auf schwache Rothglut in Natriumcarbonat verwandelt:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Das dabei auftretende Kohlendioxyd wird wieder in ammoniakalische Salzsoole eingeleitet. Das Chlorammonium liefert, mit Kalk erhitzt, abermals Ammoniak, welches in angedeuteter Weise wieder verwendet wird:

$$2\,NaCl + CaO = 2\,NH_3 + CaCl_2 + H_2O.$$

Den Kalk gewinnt man neben Kohlendioxyd durch Brennen von Kalkstein. Statt des Kalkes kann man zur Zersetzung des Chlorammoniums auch Magnesia verwenden.

Als Abfallsproduct erhält man schließlich große Mengen von Chlorcalcium, welche nach neueren Vorschlägen zur Darstellung von Chlorgas dienen können. Durch Zusatz von Magnesia soll daraus Magnesiumoxychlorid gewonnen werden, welches mit heißer Luft sich in Magnesiumoxyd und Chlor zerlegen soll.

$$Mg_2OCl_2 + O = 2\,MgO + Cl_2.$$

Diese Art der Verwertung des Chlorcalciums ist jedoch über das Stadium der bloßen Versuche noch nicht hinausgekommen.

Die Gewinnung der Soda vermittelst des Kryolithes beruht auf der »Aufschließung« von Kryolith mit Kalk.

$$\underset{\text{Kryolith}}{Na_6Al_2Fl_{12}} + 6\,CaO = 6\,CaFl_2 + \underset{\text{Natriumaluminat oder Thonerdenatron.}}{Na_6Al_2O_6}$$

Das Natriumaluminat ist in Wasser löslich und kann von dem unlöslichen Fluorcalcium leicht getrennt und weiterhin durch Einleiten von Kohlensäure in Natriumcarbonat und Thonerde oder Aluminiumhydroxyd zerlegt werden.

$$Na_6Al_2O_6 + 3\,H_2O + 3\,CO_2 = 3\,Na_2CO_3 + Al_2(OH)_6.$$

Die Thonerde scheidet sich, weil sie unlöslich ist, aus und wird entweder auf Alaun oder andere Aluminiumsalze, oder auch auf metallisches Aluminium verarbeitet.

Die Soda wird endlich auch als Nebenproduct bei der Fabrikation des Kaliumsalpeters aus Natriumnitrat, des sogenannten Conversionssalpeters, gewonnen.

Bringt man das leicht lösliche salpetersaure Natrium in concentrirter Lösung mit hochgradiger Potaschelösung zusammen, so scheidet sich das verhältnißmäßig schwer lösliche Kaliumnitrat aus, während aus der Mutterlauge Soda zu gewinnen ist.

$$2\,NaNO_3 + K_2CO_3 = Na_2CO_3 + 2\,KNO_3.$$

Natriumbicarbonat oder doppeltkohlensaures Natrium, $NaHCO_3$, wird nach dem Ammoniaksodaverfahren in beschriebener Weise direct oder aus neutralem Natriumcarbonat durch Einwirkung von Kohlendioxyd gewonnen.

$$Na_2CO_3 + CO_2 = 2\,NaHCO_3.$$

Es ist in 11 Theilen Wasser löslich und verliert einen Theil seiner Kohlensäure schon bei 100° C., indem es sich wieder in neutrales Natriumbicarbonat umwandelt. Seine wässerige Lösung reagirt neutral, während die des neutralen Carbonats eine stark alkalische Reaction aufweist. Während die Soda eine außerordentlich ausgedehnte Anwendung in den Gewerben gefunden hat: in der Glasfabrikation, in der Seifensiederei, zur Erzeugung von Aetznatron, in der Fabrikation der Theerfarben u. s. w., wird das Natriumbicarbonat fast nur medicinal verwendet. Es ist ein wichtiger Bestandtheil der alkalischen Säuerlinge.

Von den Natriumphosphaten ist das häufigst vorkommende das Dinatriumhydrophosphat, $Na_2 HPO_4 + 12 H_2 O$, von dem uns bereits bekannt ist, daß es durch Glühen, nachdem es vorher sein Krystallwasser abgegeben, in Natriumpyrophosphat, $Na_4 P_2 O_7$, übergeht. Es bildet große, farblose, schiefe, rhombische Prismen, die an der Luft verwittern; es ist im Wasser leicht löslich zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Durch Zusammenbringen seiner Lösung mit einer Auflösung von Chlorammonium gewinnt man das in der analytischen Chemie vielfach angewendete Ammoniumnatriumphosphat, $Na(NH_4)HPO_4$, welches beim Erhitzen unter Abgabe von Ammoniak und Wasser in Natriummetaphosphat, $NaPO_3$, übergeht, eine Verbindung, die auch durch Glühen des Natriumdihydrophats, $NaH_2 PO_4$, entsteht.

Der Borax oder Natriumtetraborat, $Na_2 B_4 O_7 + 10 H_2 O$, findet sich im Wasser einiger Salzseen in Tibet und auf Ceylon, aus denen er durch Verdunsten gewonnen, unter dem Namen Tinkal in den Handel kommt. Sehr große Mengen dieses Salzes werden, wie bereits früher erwähnt, aus der rohen toscanischen Borsäure durch Neutralisation vermittelst Soda gewonnen und mittelst Umkrystallisiren gereinigt.

$$4 BO_3 H_3 + Na_2 CO_3 = Na_2 B_4 O_7 + CO_2 + 6 H_2O.$$

Der Borax krystallisirt in großen, wasserhellen, schiefen, rhombischen Prismen mit zugespitzten Enden, löst sich in 12 Theilen kalten und 2 Theilen kochenden Wassers zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, aus welcher bei 80° borsaures Natrium mit 5 Molecülen Krystallwasser in octaëdrischen Krystallen, bei niedrigerer Temperatur das gewöhnliche Salz sich ausscheidet. Der Borax schmilzt in gelinder Wärme in seinem Krystallwasser, bläht sich bei weiterem Erhitzen stark auf (gebrannter Borax) und schmilzt endlich wieder in der Glühhitze zu einem klaren Glase, das in geschmolzenem Zustande die meisten Metalloxyde aufzulösen imstande ist. Auf dieser Fähigkeit beruht die Anwendung des Borax beim Löthen. Außerdem wird er in der Porzellan- und Glasmalerei zur Herstellung von Glasuren und Email benützt, die durch Metalloxyde in der verschiedensten Weise gefärbt werden.

Das Natrium und seine Verbindungen werden durch die äußerst empfindliche Gelbfärbung, die sie einer nicht leuchtenden Flamme ertheilen,

erkannt. Die Natriumflamme erzeugt ein bloß aus zwei sehr nahe bei einander liegenden Linien bestehendes Spectrum.

Kalium.

Atomgewicht = 39, Moleculargewicht unbekannt, Symbol: K, Wertigkeit = 1.

Wie alle leicht oxydablen Körper findet sich auch dieses Element in der Natur niemals in freiem Zustande, sondern nur in Form von Verbindungen vor: als Kaliumaluminiumsilicat oder Kalifeldspath, ferner als Kaliumsulfat und Chlorkalium in ungeheueren Mengen in Staßfurth in Preußen und in Kalusz in Galizien. Diese Kaliumsalze sowie Chlormagnesium, Magnesiumsulfat und Doppelsalze, welche Kalium und Natrium enthalten, finden sich dort aufliegend auf Steinsalzlagern und werden gewöhnlich als Abraumsalze bezeichnet.

Vor Entdeckung dieser Kaliumsalzlager diente zur Gewinnung von Kaliumsalzen hauptsächlich die Asche der Landpflanzen, welche ja relativ große Mengen von Kaliumcarbonat enthält. Das Vorkommen von Kaliumverbindungen in den Landpflanzen ist kein zufälliges, sondern neben Anderem eine wesentliche Bedingung für das Gedeihen derselben. Der Boden wird, wenn ihm durch viele aufeinander folgende Ernten seine Kaliumsalze entzogen und nicht in irgend einer Form wieder ersetzt worden sind, unfruchtbar. Dieser Ersatz findet durch die Düngung statt, vermittelst welcher gleichzeitig auch andere für das Gedeihen der Pflanzen nothwendige Verbindungen, wie Phosphate, Sulfate, Stickstoffverbindungen, dem Boden zugeführt werden. Eine besonders reichliche Zufuhr von Kaliumsalzen ist bei der Cultur von Rübe, Kartoffel, Mais, Wein und Hopfen nothwendig, da diesen in besonderem Grade die Fähigkeit zukommt, Kaliumsalze in ihrem Körper aufzuspeichern. Der Kunstdünger, von dem schon gelegentlich gesprochen wurde, der für die Cultur solcher »Kalipflanzen« erforderlich ist, enthält daher neben saurem Calciumphosphat (Superphosphat) immer auch Kaliumsalze, meist in Form von Kaliumnitrat.

Bezüglich des metallischen Kaliums sowie auch der meisten seiner Verbindungen können wir uns, da ihre Darstellung jenen der analogen Natriumverbindungen gleicht und auch die Eigenschaften der Kalium- und Natriumverbindungen in vielen Stücken übereinstimmen, kurz fassen.

Zur Darstellung des Kaliums dienen dieselben Apparate und dieselben Methoden, die wir bei der Darstellung des Natriums kennen gelernt haben. Das Kalium wurde zum erstenmale von Davy (1807) dargestellt, indem er das Kaliumhydroxyd bei Gegenwart von Quecksilber der Elektrolyse unterwarf und so ein Kaliumamalgam gewann, welches nach dem Abdestilliren des Quecksilbers Kalium hinterließ. Das Metall besitzt ein specifisches Gewicht von 0·875, ist glänzend silberweiß, bei 0° spröde, bei ge-

wöhnlicher Temperatur wachsweich, schmilzt bei 62° und läßt sich in einer Wasserstoffatmosphäre bei Rothglut in Form eines grünen Dampfes verflüchtigen. Es ist noch leichter oxydirbar wie das Natrium und brennt, auf Wasser geworfen, mit violetter Flamme. Seine Oxyde K_2O und KO_2, sowie sein Hydroxyd KOH, letzteres auch als Lapis causticus bekannt, werden genau so dargestellt wie die correspondirenden Natriumverbindungen und besitzen ganz ähnliche Eigenschaften. Dasselbe gilt von den Schwefelverbindungen und von den Verbindungen mit den Halogenen. Von den letzteren mag das Jodkalium und das Bromkalium hervorgehoben werden wegen ihrer Verwendung als Arzneimittel.

Das Bromkalium übt eine die Nerven beruhigende Wirkung aus, während das Jodkalium hauptsächlich bei Drüsenerkrankungen verabreicht wird. Es wird durch Auflösen von Jod in Kaliumhydroxyd gewonnen, wobei ein Gemenge von Jodkalium und jodsaurem Kalium entsteht, welches nach dem Abdampfen und Glühen unter Sauerstoffverlust sich in reines Jodkalium umwandelt und dann durch Krystallisation vollkommen gereinigt werden kann. Es krystallisirt in weißen undurchsichtigen Würfeln. Die Darstellung des Bromkaliums erfolgt in analoger Weise.

Das saure Kaliumfluorid, KFl . HFl, wird durch Zusammenbringen von Kaliumcarbonat mit dem doppelten jener Menge wässeriger Flußsäure erhalten, welche zur Neutralisation des Carbonats nothwendig wäre. Das Salz wird statt der Fluorwasserstoffsäure verwendet, um Glas matt zu ätzen.

Das Kaliumnitrat oder der gewöhnliche Salpeter, KNO_3, krystallisirt in langen streifigen Prismen von salzig kühlendem Geschmacke 100 Theile Wasser lösen davon bei gewöhnlicher Temperatur 21 Theile, bei 97° 236 Theile auf. Es ist im Gegensatze zum zerfließlichen Natriumnitrat luftbeständig. Wie alle Metallsalze, kann es durch Neutralisation des zugehörigen Hydroxydes oder Carbonats durch die entsprechende Säure, also hier Salpetersäure, gewonnen werden. Seine Darstellung im Großen erfolgt jedoch auf andere Weise. Entweder durch Faulenlassen stickstoffhältiger organischer Substanzen bei Gegenwart von Holzasche in den Salpeterplantagen, oder, wie bereits erwähnt, durch Wechselwirkung des natürlich vorkommenden Natriumnitrats mit Kaliumcarbonat oder auch Chlorkalium.

Die Gewinnung des Kaliumnitrats in den Salpeterplantagen ist der natürlichen Entstehung des Salzes nachgebildet. Der natürliche Salpeter findet sich in Form von Auswitterungen an den Mauern von Ställen (Mauerfraß, Salpeterfraß), gewöhnlich gemengt mit Calciumnitrat, in Höhlen und auf der Oberfläche des Bodens in Spanien, Ungarn, Aegypten, Ostindien, Ceylon, Aequador und wird, wo er leicht zugänglich ist, durch Abkehren und Auslaugen der so gewonnenen salpeterhältigen Erde erhalten. Ueberall, wo er sich in der Natur bildet, befinden sich stickstoffhältige organische Substanzen neben Kalium- und Calciumcarbonat in Verwesung.

Solche Substanzen, wie thierische Abfälle aller Art, Rückstände aus Gerbereien und Leimfabriken, Jauche, Pflanzenüberreste u. dgl., werden mit Materialien, welche Kalium- und Calciumcarbonat enthalten, wie Holz- und Steinkohlenasche, Rückständen aus Soda-, Glas- oder Papierfabriken und Seifensiedereien in den Salpeterplantagen zu großen Haufen geformt, die, durch Zumischung von Stroh porös gemacht, der Luft überall Zutritt gewähren. Diese Gemenge werden durch öfteres Begießen mit Jauche bis zum »Reifwerden« feucht gehalten, dann aber austrocknen gelassen. Es bildet sich oberflächlich eine salpeterreiche Kruste, die abgekratzt und ausgelaugt wird so oft, als sie sich noch erneuert. Die Rohlauge, welche außer Kaliumnitrat auch salpetersaures Calcium und Magnesium enthält, wird »gebrochen«, d. h. mit Kaliumsalzen, meist Chlorkalium, versetzt, welches mit dem Calcium- und Magnesiumnitrat Salpeter, Chlorcalcium und Chlormagnesium bildet. Die gebrochene Lauge wird bis zur Krystallisation abgedampft und der so gewonnene Rohsalpeter durch Umkrystallisiren raffinirt.

Die Gewinnung des »Conversionssalpeters« aus Natriumnitrat beruht auf der Umsetzung von kohlensaurem Kalium mit salpetersaurem Natrium, über die bereits gesprochen wurde, oder auf der analogen Wechselwirkung des Kaliumchlorides und des Natriumnitrats:

$$NaNO_3 + KCl = NaCl + KNO_3.$$

Reiner, guter Salpeter soll nach vorsichtigem Schmelzen zu eine weißen Masse mit grobstrahligem Bruche erstarren. Schon eine Verunreinigung mit $1^1/_4$ Procent Chlornatrium macht den Bruch bereits merklich körnig. Ebenso wirkt eine Beimengung von Natriumnitrat. Die genaue Prüfung erfolgt durch Bestimmung der Salpetersäure in Form von Stickoxyd.

Der Salpeter wird hauptsächlich zur Herstellung von salpetrigsaurem Kalium verwendet, das in der Farbentechnik ausgedehnte Anwendung findet, und in großen Massen zur Fabrikation des Schießpulvers aufgebraucht.

Das Schießpulver ist ein gekörntes Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle. Das in verschiedenen Staaten zu Kriegszwecken hergestellte Pulver besitzt nicht ganz gleiche Zusammensetzung. Das deutsche enthält auf 74 Theile Salpeter 10 Theile Schwefel und 16 Theile Kohle. Beim russischen und englischen ist das Verhältniß 75 : 10 : 15, beim französischen 74 : 10·5 : 15·5.

Die zur Pulverfabrikation verwendeten Materialien müssen möglichst rein, der Salpeter frei von Chloriden, die Kohle möglichst frei von Asche und leicht entzündlich, der Schwefel frei von seinen Oxydationsproducten sein. Man verwendet daher ausschließlich Stangenschwefel. Als Material für die Kohle benützt man das Holz des Faulbaumes, der Pappel, Linde, Weide, Weißerle, Roßkastanie, Cornelkirsche, ferner Hanf, Flachs, Weinreben, Haselstrauch. Diese Materialien werden mit Hilfe überhitzten Wasserdampfes verkohlt und liefern, wenn die Temperatur möglichst niedrig gehalten wurde, die sogenannte Rothkohle, röthlichbraun von Farbe und mit

unzähligen Querrissen versehen. Die Verkohlung findet in Cylindern statt, so daß die Destillationsproducte verwertet werden können. Man pflegt solches Product auch destillirte Kohle zu nennen.

Die Fabrikation des Schießpulvers zerfällt in folgende Operationen: 1. Das Pulverisiren des Rohmaterials, 2. das Mischen, 3. das Anfeuchten des Pulversatzes, 4. das Dichten desselben, 5. das Körnen und Sortiren, 6. das Poliren, 7. das Trocknen, 8. das Ausstäuben, 9. das Packen.

Das Pulverisiren geschieht vermittelst rotirender hölzerner Trommeln, in deren Innerem sich vorspringende Leisten befinden, und welche mit Leder gefüttert sind. Die Bestandtheile des Pulvers werden jeder für sich in eine besondere Trommel gebracht zusammen mit einer größeren Zahl bronzener Kugeln von 8 Millimeter Durchmesser, welche, indem sie gegen einander und gegen die Leisten der Trommel schlagen, das Material in sehr feines Pulver verwandeln. Dieses zu Ende des vorigen Jahrhunderts aufgekommene Verfahren wird als Revolutionsverfahren bezeichnet. Statt dessen bedient man sich in neuerer Zeit sehr oft der Walzmühlen. In diesen wird die Zerkleinerung durch schwere Walzen bewirkt, welche auf einem Bodensteine umlaufen. Der Gebrauch der Stampfmühlen, welcher seit dem XV. Jahrhundert in Uebung gekommen war, ist jetzt nur mehr ein sehr beschränkter.

Das Mengen wird in rotirenden, bloß aus Leder gefertigten Trommeln vorgenommen.

Das Dichten des gefeuchteten Satzes wird durch Zusammenpressen desselben zwischen zwei Walzen, von denen die untere aus Holz, die obere aus Bronze gefertigt ist, bewirkt. Der feuchte Satz passirt diese Walzen auf einem endlosen Tuche und verläßt sie in Form eines 1—2 Centimeter dicken, schieferharten Preßkuchens. In vielen Pulvermühlen bedient man sich auch der hydraulischen Pressen.

Das Körnen kann in verschiedener Weise vorgenommen werden, meist durch Schütteln in Sieben, deren Boden aus mit Löchern versehenem Pergament besteht, und in welche der Pulverkuchen zusammen mit einer linsenförmigen Scheibe aus hartem Holze, dem sogenannten Läufer, gebracht wird. Diese Art von Sieben wird als Schrotsieb bezeichnet.

Aus ihnen gelangt das Pulver in die Kornsiebe, um die nöthige Korngröße zu erlangen, und von da in die Sortir- und Staubsiebe, vermittelst deren die Körner verschiedener Größe von einander und vom Staube getrennt werden. Das Körnen kann auch vermittelst Walzenkörnmaschinen bewirkt werden, auf deren Construction hier nicht näher eingegangen werden kann. Das gekörnte und sortirte Pulver wird in langsam rotirenden Trommeln (ohne Kugeln und Leisten) durch die gegenseitige Reibung der Körner polirt, das polirte Pulver entweder an der Luft oder in Trockenräumen mit Dampfheizung von der Feuchtigkeit befreit, oft auch zum zweitenmale polirt und dann ausgestäubt. Die letzte Operation besteht darin, daß

das Pulver durch schräg aufgehängte, in rüttelnder Bewegung befindliche Zwilchsäcke geht, durch deren Maschen der Staub fällt, während das Pulver in einen passend aufgestellten Kasten gelangt.

Die Entzündungstemperatur des Pulvers liegt bei etwa 300° C. Es verbrennt von der Oberfläche nach innen zu; wird diese durch Verkleinerung des Kornes vergrößert, so erhält man ein rascher verbrennendes Pulver. Der chemische Vorgang, der sich dabei abspielt, läßt sich annähernd durch die Gleichung

$$16\,KNO_3 + 21\,C + 5\,S = 5\,K_2CO_3 + K_2SO_4 + 2\,K_2S_2 + 13\,CO_2 + \\ + 3\,CO + 8\,N_2$$

ersehen.

Ein Gramm Pulver entwickelt bei seiner Verbrennung circa 193 Kubikcentimeter gasförmiger Körper, deren Volum durch die Temperaturerhöhung während der Verbrennung noch bedeutend vergrößert wird. Das plötzliche Auftreten einer Gasmenge, welche mehr als 300mal so viel Raum einzunehmen vermöchte wie das Pulver, wenn sie dem Drucke von bloß einer Atmosphäre ausgesetzt wäre, die jedoch, innerhalb eines eng begrenzten geschlossenen Raumes entstanden, einen Druck von mehreren hundert Atmosphären auf die Wände desselben ausübt, erklärt die gewaltige mechanische Wirkung einer Pulverexplosion und die bekannten Anwendungen des Schießpulvers.

Außer zur Fabrikation des Schießpulvers wird der Salpeter auch in der Feuerwerkerei zur Herstellung verschiedener Feuerwerkssätze sowie der Signal- und Leuchtsätze verwendet.

Feuerwerkssätze, die bei schneller Verbrennung große treibende Kraft entwickeln sollen, enthalten hauptsächlich gewöhnliches Schießpulver. Will man langsam brennende Sätze erzielen, so wendet man nicht gekörntes, sondern sogenanntes Mehlpulver an, welches man überdies jenach Bedarf mehr oder weniger fest zusammenpreßt; so in den Raketen. Als Grundlage für die Leuchtsätze, d. h. für jene Mischungen, die bei ihrer Verbrennung ein intensives Licht erzeugen sollen, dient der »graue Satz«, welcher aus 6·5 Theilen Mehlpulver und 93·5 Theilen Salpeterschwefel besteht. Unter Salpeterschwefel ist ein Gemisch von zwei Moleculargewichten Salpeter und einem Moleculargewichte Schwefel verstanden, welches bei seiner Verbrennung, die durch Gleichung

$$2\,KNO_3 + S_2 = K_2SO_4 + SO_2 + N_2$$

dargestellt ist, ein glänzendes Licht verbreitet. Um farbige Lichter zu erhalten, werden den Sätzen solche Metallsalze beigemengt, die imstande sind, durch ihre glühend gewordenen Theilchen charakteristische Flammenfärbungen hervorzurufen: Antimonverbindungen für Weißfeuer, Strontiumverbindungen für Rothfeuer, Barytumverbindungen für Grünfeuer, Kupfersalze für Blaufeuer.

Statt des Kaliumnitrats pflegt man oft auch das Kaliumchlorat in der Feuerwerkerei anzuwenden, weil es, den Sauerstoff leichter abgebend, im allgemeinen rascher abbrennende Sätze erzeugt.

Die »Brandsätze« enthalten außer Mehlpulver und grauem Satz noch Pech, Harz, Theer, Zusätze, die sich leicht entzünden aber langsam brennen. Diese Bestandtheile machen erst den Brandsatz für seinen Zweck, brennbare Objecte in Brand zu setzen, tauglich, weil selbst die langsamer abbrennenden Pulversätze nicht imstande sind, Holz u. dgl. zu entzünden.

Die Darstellung und die Eigenschaften des chlorsauren Kaliums, $KClO_3$, wurden bereits früher besprochen.

Das Kaliumcarbonat, kohlensaures Kalium oder Potasche, K_2CO_3, ein in Wasser leicht lösliches, sogar zerfließliches Salz von stark alkalischer Reaction, wird auf zweierlei Weise gewonnen. Entweder durch Auslaugen von Holz- oder Melassenschlempenasche, oder es wird aus dem natürlich vorkommenden Chlorkalium durch den Leblanc'schen Proceß dargestellt und dann als sogenannte Mineralpotasche bezeichnet. Das aus den Pflanzen gewonnene Product enthält in der Form, wie man es durch einfaches Eindampfen der Aschenlauge gewinnt, eine bis 40 Procent betragende Menge anderer Salze: Kaliumphosphat, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat und die entsprechenden Salze des Calciums, Natriums und Magnesiums. Um aus dieser rohen Potasche reinere zu gewinnen, wird sie mit dem gleichen Gewichte Wasser mehrere Tage in Berührung gelassen. Dieses löst vorwiegend nur das Kaliumcarbonat und läßt den größten Theil der fremden Salze ungelöst zurück. Das durch Abdampfen der abgezogenen klaren Lauge gewonnene Product ist jedoch weit entfernt, vollkommen rein zu sein. Es gelingt überhaupt nicht, auf diesem Wege zur chemisch reinen Verbindung zu gelangen. Die reinste Potasche des Handels wird durch Glühen von gereinigtem Weinstein gewonnen. Dieser, das saure Kaliumsalz der Weinsäure, $KHC_4H_4O_6$, verwandelt sich dabei in ein Gemenge von Kohle und Kaliumcarbonat, den sogenannten schwarzen Fluß, während gleichzeitig Wasser sowie gas- und dampfförmige Kohlenstoffverbindungen entweichen. Durch Auslaugen des kohligen Rückstandes und Eindampfen der Lösung gelangt man schließlich zu dem reinen Salze, vollkommen rein nur dann, wenn man bei allen Arbeiten Gefäße aus Silber oder Platin verwendet hat.

Das saure Kaliumcarbonat, $KHCO_3$, wird durch Einleiten von Kohlendioxyd in concentrirte Potaschelösung gewonnen. Wegen seiner geringeren Löslichkeit scheidet es sich dabei in weißen Krystallen aus und kann leicht von dem unverändert gebliebenen neutralen Salze getrennt werden; 1 Theil davon braucht zu seiner Lösung 4 Theile Wasser. Es ist demnach beiweitem leichter löslich als das saure Natriumcarbonat, mit dem es übrigens die leichte Zersetzlichkeit bei höherer Temperatur theilt.

Das neutrale Kaliumsulfat, K_2SO_4, in Staßfurth als Kainit vorkommend, sowie das saure Kaliumsulfat, können genau nach denselben

Methoden gewonnen werden wie die entsprechenden Natriumsalze. Das erstere, in der zehnfachen Menge Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich, krystallisirt in vierseitigen Säulen oder Pyramiden, das letztere, beiweitem leichter löslich, in Rhomboëdern. Saures Kaliumsulfat wird als Nebenproduct bei der Fabrikation der Salpetersäure*) gewonnen.

Kaliumsilicat, kieselsaures Kalium, Kaliwasserglas, $K_2 Si O_3$, wird gewonnen, indem man Siliciumdioxyd, also gewöhnlichen Sand, mit Potasche zu gleichen Theilen zusammenschmilzt. Man erhält so eine glasartig geschmolzene Masse, die sich vom gewöhnlichen Glase dadurch unterscheidet, daß sie in Wasser löslich ist. Daher ist auch die Bezeichnung Wasserglas abgeleitet. Steht Kieselguhr**) zur Verfügung, so kann das Wasserglas in Form einer Lösung durch bloßes Zusammenbringen dieses Materials mit Kalilauge gewonnen werden, da sich amorphe Kieselsäure bekanntlich leicht mit Kaliumhydroxyd zu Kaliumsilicat verbindet.

Es gibt auch ein anderes Wasserglas, welches aus kieselsaurem Natrium besteht. Zur Unterscheidung wird das eine als Kali-, das andere als Natronwasserglas bezeichnet. Beide werden nur in Form der dicklichen Lösung, und zwar in gleicher Weise verwendet: als Bindemittel, zur Erzeugung künstlicher Bausteine, zur Herabsetzung der Feuergefährlichkeit leicht entzündbarer Gegenstände, zum Wetterschutz von Fresken, die atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt sind, in sehr verdünntem Zustande auch als Dünger für Halmgewächse, die bekanntlich sehr kieselsäurereich sind. Die Imprägnirung von Theaterutensilien mit Wasserglas als Schutz gegen Feuersgefahr ist nicht anempfehlenswert, weil sie das Auftreten von Entzündungserscheinungen an den Schleimhäuten der Athmungsorgane und der Augen beim Bühnen- und Arbeiterpersonale der Theater zur Folge hat. Das Wasserglas wird nämlich durch die Kohlensäure der Luft allmählich zersetzt, indem sich Kieselsäure und kohlensaures Kalium bilden und Staubtheile der letzteren auf die empfindlichen Partien, in Mund Nase und Augen gelangend, ätzend wirken. Diese Wirkung der Luft läßt sich an einer Wasserglasschichte, die man auf einer Glasplatte eintrocknen läßt, leicht verfolgen. Vorerst hinterläßt die Lösung einen durchsichtig-glänzenden Ueberzug, der aber im Verlaufe einiger Wochen matt wird und dann im Wasser nur mehr theilweise löslich ist. Ungelöst bleibt Kieselsäure, während in Lösung fast nur Kaliumcarbonat geht.

Erkennung und Bestimmung des Kaliums in seinen Verbindungen. Die Kaliumsalze färben die nicht leuchtende Flamme violett; die Flamme erzeugt das bereits beschriebene charakteristische Spectrum. Die neutrale Lösung eines Kaliumsalzes, wenn sie nicht gar zu verdünnt ist, bildet auf Zusatz von neutralem weinsauren Natrium und Essigsäure einen

---

*) Siehe Seite 213.

**) Kieselguhr ist fein vertheilte, sehr lockere amorphe Kieselsäure, welche aus den Kieselskeletten vorweltlicher mikroskopisch kleiner Thiere besteht.

körnig krystallinischen Niederschlag von saurem weinsauren Kalium (Weinstein). Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt in Kaliumsalzlösungen auch großer Verdünnung eine Fällung von Kieselfluorkalium, $K_2 Si Fl_6$, die im ersten Momente des Entstehens ein eigenthümliches Farbenspiel zeigt. Platinchloridchlorwasserstoffsäure, $H_2 Pt Cl_6$, endlich, mit Kaliumsalzen in Lösung zusammentreffend, läßt das sehr schwer lösliche Kaliumplatinchlorid, $K_2 Pt Cl_6$ in Form eines gelben, aus mikroskopischen Octaëdern bestehenden Niederschlages entstehen. Die Abscheidung des Kaliumplatinchlorids wird durch die Gegenwart von Alkohol eine vollständige. Sie dient auch zur quantitativen Bestimmung des Kaliums.

Die Erdalkalimetalle.

Calcium.

Atomgewicht = 40, Moleculargewicht unbekannt, Symbol: Ca, Valenz = 2.

In freiem Zustande nicht vorkommend, bildet dieses Element in Form seiner Verbindungen, namentlich des kohlensauren Calciums, ganze Gebirgszüge, und als Calciumsulfat mächtige Lager. Das kohlensaure Calcium, in seiner reinsten Form als isländischer Doppelspath bekannt, in kleinkrystallinischen Massen als Marmor vorkommend, wird am häufigsten entweder für sich als Kalkstein oder in Verbindung mit Magnesiumcarbonat als Dolomit angetroffen. Das schwefelsaure Calcium findet sich in krystallwasserhältigem Zustande als Marienglas, Alabaster, Gyps, im krystallwasserfreien als Anhydrit. Ueberdies enthalten sehr viele aus Silicaten bestehende Mineralien Calcium als wesentlichen Bestandtheil. Der Phosphorit ist erdiges Calciumphosphat, der Apatit ein in hexagonalen Prismen krystallisirendes phosphorsaures Calcium. Dieses Calciumsalz bildet auch den Hauptbestandtheil des Skelettes der Wirbelthiere. Calciumverbindungen finden wir endlich in der Asche aller Pflanzen.

Das metallische Calcium besitzt hellgelben Metallglanz, das specifische Gewicht 1·58, und ist an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht oxydirbar; es wird daher unter Steinöl aufbewahrt. Man gewinnt dasselbe durch Elektrolyse des glühendflüssigen Chlorcalciums.

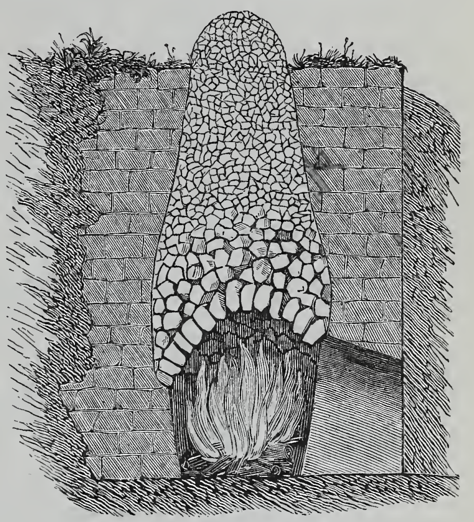
Das Calciumoxyd, $Ca O$, wird durch heftiges Glühen, durch »Brennen« von Kalkstein gewonnen, wobei dieser in Kohlendioxyd und Calciumoxyd zerfällt.

In Figur 157 sehen wir den Durchschnitt eines gewöhnlichen Kalkofens für unterbrochenen Betrieb. Das beim Kalkbrennen auftretende Kohlendioxyd wird gewöhnlich verloren gegeben. In den Zuckerfabriken sowie in den Ammoniaksodawerken, wo man sowohl den Kalk als das Kohlendioxyd

benöthigt, wird das letztere durch Saug- und Druckpumpen zu den Bedarfsstellen der Anlage befördert, in den Zuckerfabriken zum Zwecke der »Saturation« *) in den mit Kalk versetzten Zuckersaft, in den Sodawerken in die ammoniakalische Kochsalzlösung.

Das Calciumoxyd verbindet sich unter starker Wärmeentwicklung mit Wasser zu Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$. Je nachdem man bei dieser Operation verfährt, erhält man dabei das Calciumhydroxyd entweder als weißes zartes Pulver oder als Kalkbrei oder als Kalkmilch. Als Pulver dann, wenn man den compacten Kalk mit kleinen Mengen Wassers besprengt, als mehr oder weniger festen Brei, wenn man die Wassermenge vermehrt, und als Kalkmilch bei Anwendung von vielem Wasser. Je nach der Beschaffenheit des zu erhaltenden Kalkbreies unterscheidet man fetten und mageren Kalk. Der fette Kalk besteht aus reinem Calciumoxyd; der daraus erhaltene Kalkbrei bildet eine homogene Masse, die, zwischen den Fingern zerdrückt, kein sandiges Gefühl erzeugt. Der magere Kalk enthält außer Calciumoxyd mehr oder weniger Magnesiumoxyd. Der daraus erhaltene Kalkbrei fühlt sich sandig an.

Fig. 157.



Der gelöschte Kalk dient zur Herstellung von Mörtel und zum Tünchen der Wände. Man unterscheidet Luftmörtel und Wassermörtel, je nach dem er an der Luft oder im Wasser erhärtet. Der Luftmörtel besteht aus fettem gelöschtem Kalk und Sand. Das Erhärten desselben ist die Folge der Bildung von kohlensaurem Calcium aus dem Kohlenoxyd der Luft und dem Calciumhydroxyd des Mörtels. Der Zusatz des Sandes hat den Zweck, den Mörtel porös zu machen und den Zutritt der Luft ins Innere zu erleichtern. Der Erhärtungsproceß verläuft sehr langsam und soll selbst nach 100 Jahren noch nicht sein Ende erreichen. Die große Festigkeit alter Bauten gegenüber der geringeren jüngerer Architekturen beruht also nicht auf einer besseren Zusammensetzung des verwendeten Mörtels, sondern bloß auf seinem größeren Alter und der dadurch bedingten vollkommeneren Erhärtung. Zur Herstellung des Luftmörtels kann auch magerer Kalk verwendet werden, nur muß man den Zusatz des Sandes in diesem Falle verringern. Der chemische

*) Zerlegung des Zuckerkalkes in Zucker und Calciumcarbonat.

Vorgang beim Erhärten des Mörtels, sowie der vorwiegend aus Calciumhydroxyd bestehenden Tünche, veranschaulicht durch die Gleichung

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O,$$

läßt uns verstehen, warum Neubauten, wenn sie auch vor dem Beziehen scheinbar trocken geworden sind, doch in der ersten Zeit des Bewohntwerdens feucht erscheinen, wenn sie nicht vorher lange leer gestanden sind oder nicht »ausgeheizt« wurden. Durch das in der ausgeathmeten Luft von Menschen und Thieren enthaltene Kohlendioxyd wird ja der oben angegebenen Gleichung zufolge aus dem im Mauerwerke noch vorhandenen Calciumhydroxyde, auch wenn es keine Feuchtigkeit mehr enthält, Wasser gebildet. Dieser Proceß erreicht sein Ende oder macht sich wenigstens durch Auftreten von großen Mengen Feuchtigkeit erst dann nicht mehr fühlbar, wenn die Hauptmenge des Calciumhydroxydes in Carbonat umgewandelt ist. Um daher Neubauten rascher in bewohnbaren Zustand zu versetzen, muß man diese Umwandlung auf künstliche Weise zu beschleunigen suchen, noch bevor man sie bewohnen läßt. Dies geschieht durch das sogenannte Ausheizen; in den auszuheizenden Räumen werden in Eisenkörben Coaks verbrannt, um jenes Kohlendioxyd zu erzeugen, welches zur Neutralisirung des Aetzkalkes im Mauerwerk nothwendig ist. Der Proceß des Ausheizens ist beendigt, wenn an den Wänden keine neue Feuchtigkeit mehr ausschwitzt.

Wesentlich verschieden vom Luftmörtel verhält sich der Wassermörtel oder Cement. Zur Herstellung von Cement können nur bestimmte, entweder natürlich vorkommende oder künstlich dargestellte Kalksorten verwendet werden, denen im allgemeinen ein Gehalt von amorpher Kieselerde und Thon gemeinsam ist. Man nennt solche Kalksorten hydraulische Kalke. Die Eigenschaft, unter Wasser zu erhärten, nehmen sie erst an, wenn sie stark geglüht worden sind. Die natürlichen Cemente, der Traß, die Puzzuolane und der Santorin, brauchen allerdings nicht gebrannt zu werden, aber bloß darum, weil sie, wie sie in der Natur vorkommen, bereits der Einwirkung vulcanischer Hitze ausgesetzt waren. Der künstlich dargestellte Roman- und der Portlandcement hingegen werden gewonnen, indem man kalksteinhältigen Thon bis zur Verglasung oder zum Sintern in einem Kalkofen glüht und dann fein pulvert. Der Traß, in besonders großen Mengen im Brol- und Nettethal, Regierungsbezirk Coblenz, vorkommend, verdankt seine Verwendbarkeit zur Herstellung von Wassermörtel seinem relativ großen Gehalte an Thonerde, circa 18 Procent, und an Kieselsäure, circa 11 Procent, welch' letztere durch Salzsäure in die gallertartige Form übergeführt wird, demnach als leicht zersetzliches Silicat in demselben enthalten ist. Der Gehalt an durch Salzsäure nicht veränderlicher Kieselsäure, circa 38 Procent, hat nur die Wirkung einer fremden, indifferenten Beimengung.

Die Puzzuolane oder Puzzolanerde findet sich bei Puzzuoli in der Nähe von Neapel und an der südwestlichen Seite der Appeninenkette von

Rom bis an die pontinischen Sümpfe und Viterbo. Ihre Zusammensetzung ist der des Traß sehr ähnlich. Der Santorin ist ein auf der gleichnamigen Insel vorkommender natürlicher Cement, welchem Sand beigemengt ist. Wegen ihres geringen Gehaltes an Kalk können diese drei Cementsorten nur mit Luftkalk gemengt hydraulischen Mörtel bilden. Der Romancement kommt als rothbraunes Pulver in den Handel, läßt sich ohne weiteren Zusatz verwenden und erhärtet in Wasser unter 15—20 Minuten. Hart geworden, besitzt er eine fünfmal so große Festigkeit als der Luftmörtel. Er enthält etwas mehr als die Hälfte seines Gewichtes Kalk, circa $^1/_4$ Kieselsäure und ungefähr $^1/_{17}$ Thonerde, daneben wechselnde Mengen von Magnesium- und Eisenoxyd. Der Portlandcement bildet ein schuppig-krystallinisches sandiges Pulver von grauer Farbe mit einem Stich ins Grünliche. Er wird gewonnen, indem fein gepulverter Kalkstein mit der gleichen Menge Thon vermittelst Wasser zu einer plastischen Masse zusammengeknetet, getrocknet und nach dem Brennen im Kalkofen gemahlen wird. Mit Wasser zu einem Brei angerührt, fängt er schon nach einigen Minuten an zu erstarren, besitzt nach Verlauf einiger Tage bereits eine ziemliche und nach einigen Monaten eine solche Härte, daß er beim Anschlagen mit dem Hammer wie gebrannter Thon klingt. Er läßt sich wie Gyps in Formen gießen und dient daher zur Herstellung architektonischer Decorationsstücke. Mit Sand gemengt, wird er zu künstlichen Bausteinen verarbeitet. Er enthält 55—63 Procent Kalk, 23—26 Procent Kieselsäure und 5—9 Procent Thonerde neben anderen indifferenten Bestandtheilen.

Ueber die Ursache des Erhärtens von Cement unter Wasser bestehen verschiedene Meinungen. Nach Winkler zerfällt während des Erhärtens bei Gegenwart von Wasser ein im Cemente enthaltenes Calciumsilicat in freien Kalk und in eine andere Calciumkieselsäureverbindung sowie in ein Calciumaluminat (Verbindung von Calciumoxyd mit Aluminiumoxyd), welche im Gegensatze zu den anfänglich vorhanden gewesenen Silicaten, die nur im trockenen Zustande bestehen können, auch bei Gegenwart von Wasser beständig sind. Der ausgeschiedene Kalk verbindet sich an der Luft mit Kohlendioxyd zu Calciumcarbonat. Das im erhärteten Cement enthaltene Silicat hat die Zusammensetzung $Ca_3\,Si_3\,O_9$, das Aluminat die Formel $Ca\,Al_2\,O_4$. Auch das Calciumaluminat wird durch das atmosphärische Kohlendioxyd schließlich in Calciumcarbonat und Aluminiumoxyd umgewandelt, aber erst dann, wenn das freie Calciumhydroxyd vollständig in kohlensaures Calcium übergeführt ist. Nach der Ansicht von Erdmenger wird die Erhärtung des Cements wesentlich durch die Bildung von Calciumhydroxyd bedingt. Dem widersprechen aber die Wärmeerscheinungen, die beim Hartwerden von Cement zu beobachten sind. Nach Versuchen von Ostwald betrug die Erstarrungswärme einiger von ihm untersuchten Cementproben 42—70 Wärmeeinheiten, d. h. man wäre vermittelst der beim Erstarren von einem Gramm Cement auftretenden Wärme imstande, 42—70 Gramm Wasser von 0° auf 1° C. zu

erwärmen. Berechnet man aber, wie viel Wärme hätte producirt werden müssen, wenn das nach Ostwald's Analysen in diesen Cementen enthaltene Calciumoxyd sich einfach mit Wasser verbunden hätte, so käme man zu 155—169 Wärmeeinheiten. Als Grundlage für diese Berechnung hat die von Berthelot ermittelte Thatsache gedient, daß ein Gramm Calciumoxyd beim Uebergange in Calciumhydroxyd 268 Wärmeeinheiten producirt. Eine vollkommen befriedigende Erklärung für den Erhärtungsproceß der Cemente ist bis jetzt nicht vorhanden.

Ein guter unverfälschter Cement soll kein geringeres specifisches Gewicht als 3·1, keinen höheren Glühverlust als 2·59 Procent aufweisen. Die in 0·5 Gramm Cement enthaltenen wasserlöslichen Substanzen sollen 4—6·25 Kubikcentimeter einer Salzsäure neutralisiren, die pro Liter $^1/_{10}$ Moleculargewicht, d. i. 3·64 Gramm HCl enthält (Zehntelnormalsäure). Ein Gramm Cementpulver direct mit Zehntelnormalsäure zusammengebracht, soll nicht erheblich weniger als 19 Kubikcentimeter derselben zur Neutralisation verbrauchen. Endlich sollen 3 Gramm Cement nicht mehr wie 1·8 Milligramm Kohlensäure aufzunehmen imstande sein und zur Oxydation der in ihnen enthaltenen oxydablen Substanzen nicht mehr wie $2^1/_2$—$5^1/_2$ Milligramm Kaliumpermanganat benöthigen.

Zur Verfälschung von Cement wird neuerdings oft Schlackenmehl verwendet, das nach der Meinung von Michaelis, einer auf diesem Gebiete anerkannten Autorität, allerdings der Verwendbarkeit des Cements keinen Abtrag thun soll.

Außer in den Baugewerben findet das Calciumoxyd und sein Hydrat auch eine sehr ausgedehnte Verwendung in Hüttenwerken, Sodafabriken, Glashütten, in der Zuckerfabrikation, zur Erzeugung von Chlorkalk, in der Seifensiederei, der Gerberei, Färberei, zum Conserviren der Eier, als Düngmittel und, wenn auch in beschränkterem Maße, in der Medicin.

Calciumchlorid, $CaCl_2$, bei der Ammoniaksodafabrikation sowie bei der Herstellung von Kohlensäure aus Calciumcarbonat und Salzsäure als Nebenproduct auftretend, krystallisirt aus Wasser, in welchem es ungemein leicht löslich ist, in Form großer rhombischer Krystalle von der Zusammensetzung $CaCl_2 + 6H_2O$, deren Anwendung zu Kältemischungen uns bereits bekannt ist. Auf 200° erhitzt, verliert es vier Molecüle Wasser und hinterläßt eine weiße, poröse Masse, das sogenannte schaumige Chlorcalcium, welches mit großer Begierde Wasser anzieht und daher zum Trocknen, namentlich von Gasen, vielfach verwendet wird. Bei Rothglut endlich schmilzt es unter Verlust des ganzen Wassers und wird in dieser Form als geschmolzenes Chlorcalcium in den Handel gebracht, das hauptsächlich zum Entwässern flüssiger organischer Verbindungen, so des Aethers, des Chloroforms, des Benzols dient. Flüssige organische Säuren, sowie Verbindungen vom Charakter des Alkohols, können durch Chlorcalcium nicht getrocknet werden, da sie damit eigenthümliche Doppelverbindungen eingehen. Wasser-

freies Chlorcalcium absorbirt begierig Ammoniak, damit die Verbindung $CaCl_2 + 8NH_3$ bildend.

Fluorcalcium, $CaFl_2$, findet sich im Mineralreiche als Flußspath, theils in schönen Würfeln krystallisirend, theils auch in derben Massen auftretend. Es dient hauptsächlich zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure und als Zusatz, um bei gewissen hüttenmännischen Processen leichter schmelzbare Schlacken zu erzielen. Es ist in Wasser unlöslich und entsteht daher beim Zusammenbringen irgend eines löslichen Calciumsalzes mit irgend einem löslichen Fluoride als Niederschlag. Diese Bildungsweise wird auch zur quantitativen Bestimmung des Fluors in löslichen Fluoriden oder in solchen unlöslichen Fluorverbindungen benützt, die man vorher in lösliche Form übergeführt hat.

Calciumnitrat, salpetersaures Calcium, Kalksalpeter, $Ca(NO_3)_2 + 4H_2O$. Die Bildungsweise dieses Salzes erfolgt, wie bereits gelegentlich der Besprechung der Salpetersäure bemerkt wurde, wenn stickstoffhältige Substanzen bei Gegenwart von Calciumoxyd oder Calciumhydroxyd oder auch Calciumcarbonat faulen. Künstlich kann es durch Auflösen von reinem Kalk oder kohlensaurem Calcium in Salpetersäure gewonnen werden. Es ist ein zerfließliches Salz, welches keine besondere Verwertung gefunden hat. Die Verwendung von Schutt als Dünger beruht auf seinem Gehalte an Kalksalpeter.

Calciummonosulfid, CaS, wird erhalten, wenn über glühendes Calciumoxyd Schwefelwasserstoff geleitet wird:

$$CaO + H_2S = CaS + H_2O.$$

Es kann auch durch Reduction des Calciumsulfats vermittelst Kohle in der Glühhitze gewonnen werden:

$$CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO.$$

Gemengt mit anderen Verbindungen findet es sich in dem Rückstande der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Verfahren. Die Verbindung löst sich nur unter Zersetzung in Wasser:

$$2CaS + 2H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2.$$

Es entsteht demnach Calciumhydrosulfid und Calciumhydroxyd. Schwefelcalcium, welches mit Spuren anderer Metallsulfide, namentlich Wismuthsulfid, verunreinigt ist, besitzt in hervorragendem Maße die Eigenschaft des Nachleuchtens, d. h. es fährt, dem Sonnenlichte auch nur für einen Moment ausgesetzt, noch eine Zeit lang fort, im Dunkeln zu leuchten: Je nach der Bereitungsweise leuchten diese Präparate anfangs in verschiedenen Farben, welche jedoch bei allen nach und nach in dasselbe fahle grünliche Licht übergehen. Die älteste nachleuchtende Substanz ist als Bologneser Leuchtstein bekannt; er wird gewonnen, indem man Austernschalen*) bei Gegenwart von Schwefel glüht. Auch Schwefelbaryum und Schwefelstrontium

*) Austernschalen bestehen der Hauptsache nach aus $CaCO_3$.

besitzen diese Eigenschaft, die gewöhnlich als Phosphorescenz bezeichnet wird. Die in den letzten Jahren als Balmain'sche Leuchtfarbe in den Handel kommende Substanz die zur Herstellung von im Dunkeln leuchtenden Zifferblättern, Thürschildern u. dgl. verwendet wird, ist wesentlich nichts anderes als phosphorescirendes Calciumsulfid.

Calciumhydrosulfid, $Ca(SH)_2$, wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalkmilch gewonnen:

$$Ca(OH)_2 + 2 H_2 S = Ca(SH)_2 + 2 H_2 O.$$

Wegen seiner Eigenschaft, Haare zu erweichen und in eine gallertartige Masse zu verwandeln, die sich dann mit einem stumpfen, etwa aus Holz gefertigten Messer abschaben läßt, wird es von den Orientalen unter dem Namen Rhusma als Enthaarungsmittel gebraucht. Zur Darstellung von Rhusma wird Auripigment mit gelöschtem Kalk zusammengebracht, wobei arsenigsaures Calcium und Calciumhydrosulfid entstehen:

$$2 As_2 S_3 + 9 Ca(OH)_2 = 2 Ca_3(AsO_3)_2 + 3 Ca(SH)_2 + 6 H_2 O.$$

Calciumsulfat, schwefelsaures Calcium, Gyps, $CaSO_4 + 2 H_2 O$, findet sich in der Natur in großen Lagern, gewöhnlich in der Nähe der Kochsalzlager. Man unterscheidet mineralogisch folgende Varietäten: Marienglas, das ist besonders reiner glasheller Gyps in großen Krystallen, ausgezeichnet dadurch, daß sie sich leicht in äußerst dünne Blättchen spalten lassen; Gypsspath, oder in sechsseitigen Prismen krystallisirender Gyps, häufig in schwalbenschwanzähnlichen Zwillingskrystallen vorkommend; Fasergyps, an seiner faserigen Structur leicht erkennbar; die unter dem Namen Alabaster bekannte krystallinisch-körnige Varietät und endlich, und zwar am häufigsten vorkommend, der Gypsstein, eine dichte, graue, krystallinische Masse. Außerdem findet sich in der Natur auch ein wasserfreier Gyps, unter dem mineralogischen Namen Anhydrit bekannt. Künstlich wird die wasserhältige Verbindung durch Versetzen der Lösung von Chlorcalcium oder eines anderen löslichen Calciumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure oder mit irgend einem löslichen schwefelsauren Salze, z. B. Natriumsulfat, als körnig-krystallinischer Niederschlag gewonnen. Gyps ist so weich, daß man ihn mit dem Fingernagel ritzen kann. Er ist im Wasser nicht ganz unlöslich; 500 Theile lösen 1 Theil Gyps. Man begegnet dem Gyps daher auch in den meisten natürlichen Wässern. Seinen schädlichen Einfluß auf die Verwendbarkeit des Wassers, namentlich zur Dampfkesselspeisung, haben wir bereits kennen gelernt.

Wird Gyps einer Temperatur von etwa 120° ausgesetzt, so verliert er sein Krystallwasser fast vollkommen. Solcher »gebrannter Gyps« läßt sich mit Wasser zu einem bildsamen Brei anrühren, der bald unter merklicher Erwärmung und Volumvergrößerung erhärtet. Diese Veränderung des Gypsbreies wird durch die Aufnahme von Wasser seitens des wasserfreien Gypses bewirkt. Die während des Erhärtens eintretende Volumvermehrung hat zur Folge, daß ein solcher Brei, in Formen gegossen, die feinsten

Details derselben wiedergibt; daher seine bekannte Verwendung zum Abformen. Außerdem pflegt man ihn oft auch als Luftmörtel zu benützen. Wird in den Gypsöfen die Temperatur von 120° stark überschritten, so verliert der Gyps die Eigenschaft, wieder Wasser aufzunehmen, er ist nun »todtgebrannt« und zu den oben genannten Zwecken nicht mehr verwertbar. Er hat die Eigenschaften des natürlichen wasserfreien Gypses, des Anhydrits angenommen.

Kohlensaures Calcium, Calciumcarbonat, $CaCO_3$, kommt in der Natur in sehr verschiedenen Formen vor. Das reinste natürliche Calciumcarbonat ist der in wasserklaren Rhomboëdern krystallisirende isländische Doppelspath, so genannt wegen der Fähigkeit seiner Krystalle, Licht, welches dieselben in gewissen Richtungen durchsetzt, doppelt zu brechen. Er wird hauptsächlich zur Anfertigung gewisser optischer Instrumente, namentlich der Zuckerprüfungsapparate oder Saccharimeter, die den Zuckerfabrikanten geradezu unentbehrlich geworden sind, verwendet. Der Aragonit krystallisirt in rhombischen Säulen und scheidet sich aus heißen Lösungen von Calciumbicarbonat, $Ca(HCO_3)_2$, infolge des Zerfalles dieser Verbindung in neutrales Carbonat, Kohlendioxyd und Wasser aus, da er in Wasser unlöslich ist. Der Karlsbader Sprudel- oder Erbsenstein ist wesentlich nichts anderes als auf diese Weise entstandener, unreiner Aragonit. Marmor, nach seiner Färbung und Zeichnung wieder in zahlreiche Varietäten unterschieden, ist körnig-krystallinisches Calciumcarbonat. Dichter Kalkstein, grau und von undeutlich krystallinischem Gefüge, bildet die Masse der Kalkgebirge. Oft schließt er versteinerte Ueberreste vorweltlicher Pflanzen und Thiere, Muscheln u. dgl. ein und wird dann Muschelkalk genannt. Kreide ist ein erdiger, weicher Kalkstein, leicht abfärbend und schneeweiß, trotzdem aber nicht reines Calciumcarbonat, sondern durchsetzt von den Ueberresten vorweltlicher mikroskopischer Thiere. Er darf nicht wie der Marmor zur Entwicklung von Kohlensäure verwendet werden, da das daraus entwickelte Gas einen von organischen Verbindungen herrührenden, unangenehmen Geruch besitzt. Kalktuff endlich ist ein poröser, gelblicher, kohlensaurer Kalk, als Baustein viel verwendet und meist da vorzufinden, wo Calciumbicarbonat, durch überschüssige Kohlensäure aus dem Kalkstein der Gebirge ins Wasser gelangend, durch Entweichen der Kohlensäure während des oberirdischen Laufes der kalkreichen Wässer zersetzt wird und als neutrales Carbonat zur Abscheidung gelangt. Die Verwendung des kohlensauren Kalkes zur Darstellung von gebranntem Kalk als Marmor, Kreide u. s. w. sind zum Theile schon besprochen, zum Theile so bekannt, daß darauf nicht weiter eingegangen zu werden braucht.

Auch über das Vorkommen des Tricalciumphosphats, $Ca_3(PO_4)_2$, sowie über die Rolle, welche die sauren Calciumphosphate $CaHPO_4$ und $Ca(H_2PO_4)_2$ bei der Fabrikation des Phosphors sowie bei der künstlichen Düngung in der Landwirtschaft spielen, wurde bereits mehrfach gesprochen.

Das **kieselsaure Calcium** findet sich im Mineralreiche als Wollastonit, außerdem aber in zahlreichen Mineralien mit anderen Silicaten vereinigt. So im Granat, im Glimmer, in den Zeolithen u. s. w. Alle diese Silicate sind krystallinisch. Gerade der Mangel einer jeden krystallinischen Structur macht jene künstlichen Calciumdoppelsilicate, die als **Glas** seit unvordenklichen Zeiten hergestellt werden, so außerordentlich wertvoll.

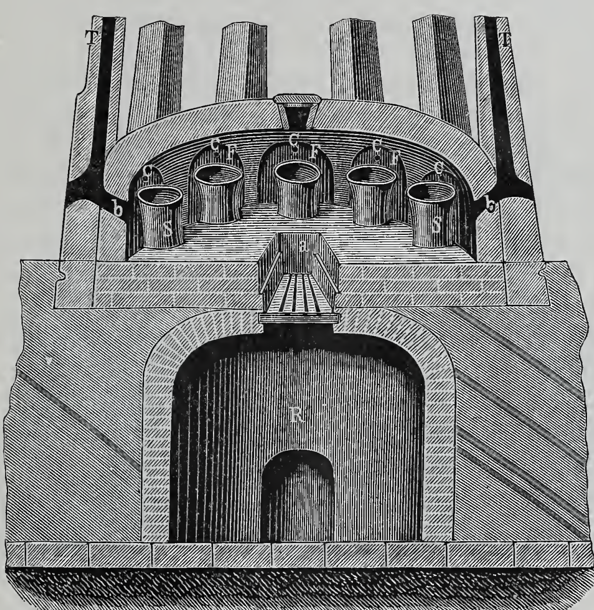
Unter Glas versteht man eine amorphe Substanz, durch Zusammenschmelzen von Kalk, Sand und einem Alkalicarbonat oder auch Alkalisulfat oder Chlorid entstanden, welche in großer Hitze dünnflüssig, in mäßiger Glühhitze zäh und bildsam, bei gewöhnlicher Temperatur aber hart und spröde ist. Enthält das Glas außer Kieselsäure, Calcium und Alkalimetallen keine fremden Substanzen, so ist es fast vollkommen farblos und durchsichtig. Durch die Gegenwart der Silicate vieler Schwermetalle wird es hingegen je nach der Menge derselben bis zur Undurchsichtigkeit gefärbt. Glasähnliche Substanzen finden sich auch in der Natur vor und sind als Trachyt, Lava und in der porösen Form als Bimsstein bekannt. Diese Gesteine besitzen eine ganz ähnliche Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften wie die Hochofenschlacke, die gleichfalls als eine Art Glas zu betrachten ist.

Man unterscheidet nach Eigenschaft und Zusammensetzung verschiedene Glassorten. Das **Natronglas**, aus Silicaten des Calciums und Natriums bestehend, wird zur Anfertigung des gewöhnlichen Fensterglases, der weißen ordinären Flaschen und Trinkgläser, der Retorten, Kochbecher und Kochkolben, die für den chemischen Gebrauch bestimmt sind, verwendet. Im **Kaliglas** ist statt des Natriumsilicates Kaliumsilicat enthalten. Gewöhnlich ist es auch kieselsäurereicher als das Natronglas; vorzugsweise in den böhmischen Glashütten erzeugt, ist es auch unter dem Namen »böhmisches Glas« bekannt. Es unterscheidet sich vom Natronglas durch seine größere Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärilien (Kohlensäure und Wasserdampf) und andere chemische Agentien, außerdem ist es viel schwerer schmelzbar. Die unreinste Glassorte ist das ordinäre grüne Bouteillenglas, welches außer den Silicaten des Kaliums, Natriums und Calciums auch kieselsaures Magnesium, Aluminium und Eisen enthält, welche letztere aus der verwendeten unreineren Sandsorte herrühren. Die grüne Färbung dieses Glases rührt von Ferrosilicaten her, während Ferrisilicate das Glas intensiv braungelb färben. In den wenigsten Fällen ist der Sand, der den Glashütten zur Verfügung steht, so eisenfrei, daß das erzielte Glas für feinere Verwendungen genügend farblos wäre. Man hilft sich durch Zusatz von Braunstein zu dem Gemenge von Sand, Kalk und Soda, dem »Glassatze«, durch dessen Zusammenschmelzen das Glas entsteht. Der Braunstein, MnO_2, bildet dabei violett gefärbtes Mangansilicat und bewirkt, daß das Eisen des Glassalzes immer in der gelbgefärbten Ferriform auftritt. Das Gelb des Ferrisilicates und das Violett des kieselsauren Mangans heben sich gegen-

seitig auf, da sich nach der Lehre von den complementären Farben *) Violett und Gelb zu Weiß ergänzen. Doch muß ein Ueberschuß an Braunstein vermieden werden, da sonst ein für viele Zwecke unbrauchbares amethystfarbiges Glas entsteht. Außer den Kalkgläsern wird auch Bleiglas erzeugt, welches statt des Calciumoxydes Bleioxyd enthält. Es ist ausgezeichnet durch seinen besonders starken Glanz und durch seinen hellen Klang, hingegen widersteht es nur wenig der Einwirkung chemischer Agentien. Die häufigst verwendete Sorte von Bleiglas ist das Krystallglas. Eine andere Sorte, welche wegen

Fig. 159.

Fig. 158.





ihres Feuers zur Imitation der Edelsteine dient, ist unter dem Namen Pierre de Strass oder kurzweg Straß bekannt. Das für optische Zwecke benützte Bleiglas von hohem Lichtbrechungsvermögen wird als Flintglas bezeichnet, während Crownglas ein besonders farbloses und blasenfreies Natronglas ist. Durch Combination von Crownglas- und Flintglaslinsen hat man es zuwege gebracht, Fernrohre, Mikroskope und andere optische Instrumente herzustellen, welche keine farbigen Ränder an den durch dieselben betrachteten Objecten erscheinen lassen, sogenannte achromatische Instrumente.

---

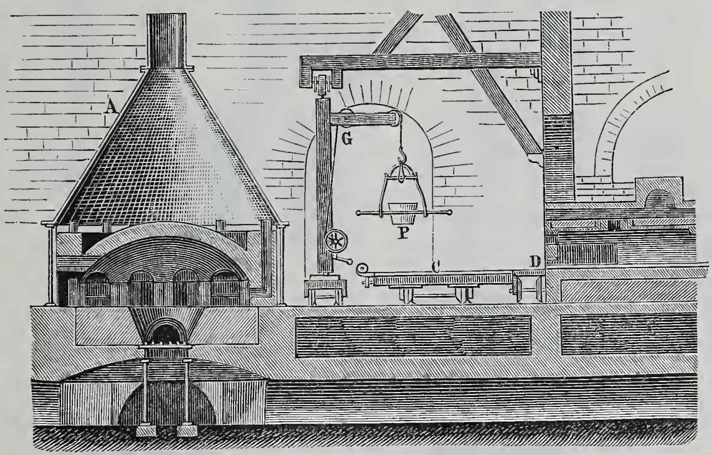
*) Siehe Physik.

In Figur 158 sehen wir einen für Holzfeuerung eingerichteten Glasofen. a ist der Feuerraum, b b sind die Seitencanäle oder Füchse, welche den Abzug der Feuerluft in die Essen T vermitteln, C C die Arbeitslöcher. Die Häfen S werden durch die Oeffnungen F eingebracht, welche in der Zeichnung durch die verschiedene Schraffirung angedeutet sind, R ist der Aschenraum, in welchem die Luft schon vorgewärmt wird, ehe sie durch den Rost zum Brennmaterial tritt. Sobald die Glasmasse in sämmtlichen Glashäfen gut geschmolzen und die Blasenbildung beendet ist, mäßigt man das Feuer (schürt kalt), um die Masse soweit abkühlen zu lassen, daß sie die gehörige Consistenz zur Vorarbeitung erlangt; hierauf wird wieder stärker gefeuert, die Arbeitslöcher werden geöffnet, so daß die Flamme jetzt vorzugsweise aus diesen herausschlägt; nun beginnt das Glasblasen, eine sehr einfache Operation, die aber viel manuelle Fertigkeit verlangt. Der Arbeiter nimmt nämlich mit einer Art eisernem, oben mit Holz umkleidetem Blasrohr, der sogenannten Pfeife (Fig. 159), durch Eintauchen in den Glashafen etwas Glasmasse heraus und bläst Luft hinein, wodurch sich die zähe Glasmasse kugelförmig erweitert; alsdann rollt er die Glasmasse auf seinem Arbeitstische, welcher mit einer Steinplatte belegt ist, so lange hin und her, bis die noch immer sehr weiche Masse die beste Temperatur zum Ausblasen und Formen erlangt hat; oder er taucht, falls er eine noch größere Menge Glasmasse für den zu fertigenden Gegenstand bedarf, die Pfeife noch so oft in den Hafen, bis die nöthige Glasmasse an derselben haftet, dann bläst er die Masse weiter auf und formt sie mit Hilfe eines sehr einfachen Instrumentes, einer Art eisernen Scheere und eines kleinen Brettes, des Streichbrettes, zu den mannigfaltigsten Gestalten. Für Hohlgläser von bestimmtem Inhalt, wie Flaschen ꝛc., benützt man auch Formen von Stein, Gyps, Holz oder Metall und bläst sie in diesen aus. Aber nicht allein das eigentliche Hohlglas wird unmittelbar aus dem Hafen von dem Glasbläser verfertigt, sondern auch das meiste Tafel- oder Fensterglas wird geblasen. Die größeren Spiegelgläser werden jedoch nicht geblasen, sondern auf sehr großen Eisen- oder Bronzetafeln gegossen, auf denen die Glasmasse gleichmäßig wird. Die Arbeit in einer Spiegelfabrik (Fig. 160) geht folgendermaßen vor sich. Eine dicke geschliffene Platte C liegt völlig wagrecht auf einem Karren, der auf Eisenschienen geht. Zur Ausführung eines Gusses wird die Gußtafel an die Mündung eines zur Rothglut geheizten Kühlofens herangefahren, dessen Sohle mit ihr in gleicher Ebene liegt. Vier rahmenförmig auf die Tafel gelegte Metallschienen bestimmen die Größe und Dicke der zu gießenden Tafel, die ebenfalls durch Feuer oder Kohlen geheizt ist. Wenn Alles zum Guß bereit ist, wird ein Hafen P voll Glasmasse aus dem Schmelzofen A herangebracht, an einem Krahn G aufgezogen und über die Platte C umgestürzt. Andere Arbeiter lösen gleichzeitig eine schwere Metallwalze, die an einem Ende der Gußplatte C in Gabeln liegt, und rollen sie über die Glasmasse hinweg, so daß diese den ganzen Raum innerhalb des Rahmens ausfüllen muß.

Sobald der Guß erstarrt ist, schiebt man ihn in den Kühlofen D, in welchem eingeschlossen er in etwa acht Tagen kalt wird. Seine völlige Ausbildung erhält dann der Guß in der Schleif- und Polirmühle.

Um gefärbte Gläser darzustellen, werden den Glasmassen verschiedene Metalloxyde zugesetzt; für Roth Goldpurpur, Kupferoxydul oder Eisenoxyd, für Blau Kobaltoxyd; für Violett Braunstein; für Gelb Eisenoxyd, Antimonglas, Mennige; für Grüngelb Uranoxyd; für Grün Chromoxyd, Kupferoxyd, Antimonglas und Kobaltoxyd, Nickeloxyd und Uranoxyd; für Schwarz ein Gemenge von Braunstein, Kupferoxyd und Kobaltoxyd, auch Iridium. Die Emaille ist ebenfalls ein Glasfluß, der viel Bleioxyd enthält, leicht schmelzbar ist und meistens auf edle Metalle aufgeschmolzen wird. Die weiße Emaille wird durch einen beträchtlichen Zusatz von Zinnoxyd hervorgebracht. Das ge-

Fig. 160.



wöhnliche Bein- oder Milchglas enthält kein Zinnoxyd, sondern viel Knochenerde, so daß sich beim Erkalten ein Theil derselben in der Glasmasse weiß ausscheidet. Schon im Mittelalter war man sehr weit in der Anfertigung farbiger Gläser, der Glasgemmen, Glasmosaiken rc. Ja, es scheint sogar, daß die Kunst der Darstellung einiger Farben sowohl, als auch der zierlichen, jetzt wieder so modernen Millefiori-Arbeiten, des Petinetglases rc. mit den Jahrhunderten ganz verloren ging und erst in der neuesten Zeit wieder nacherfunden wurde. Am vollkommensten haben sich alle diese Künste in der berühmten Glasfabrik bei Venedig auf der Insel Murano erhalten.

Die Glasmalerei nahm ihren Anfang im XIII., erreichte ihre höchste Stufe im XV. Jahrhundert; sie dauerte noch im XVI. Jahrhundert, mit dessen Ende sie in Verfall gerieth, und erst seit Beginn des gegenwärtigen Jahrhunderts ist diese herrliche Kunst, wesentlich gefördert durch die Chemie,

wieder in schönster Blüthe erstanden. Berühmt sind die Glasmalerei-Anstalten in Wien, Innsbruck und München.

In den Figuren 161—165 führen wir zur Veranschaulichung der Operationen beim Glasblasen die verschiedenen Phasen bei Herstellung einer Flasche vor. In Figur 161 sehen wir die an der Pfeife hängen gebliebene Glasmasse in der birnenförmigen Gestalt, die sie durch das »Schränken« angenommen hat. Das Schränken besteht im Abschieben der Glasmasse von der Pfeife vermittelst einer ausgeschnittenen Klinge und Einengen an der Stelle, wo sie noch mit der Pfeife zusammenhängt. Ist diese Operation

Fig. 161.



Fig. 162.



Fig. 163.

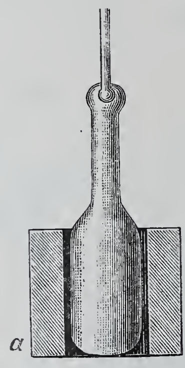
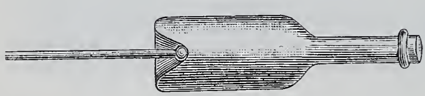




Fig. 164.

Fig. 165.



beendigt, so muß das Glas durch Anwärmen wieder erweicht und unter pendelartigen Schwingungen Luft eingeblasen werden. Dadurch nimmt der Glasköper eine beutelartige Form an (Fig. 162). Hat er die richtige Größe erlangt, so wird er mit seinem unteren Theile in die hölzerne Form (Fig. 163) eingeschoben und kräftig aufgeblasen. Der wegen seiner geringen Masse bereits erkaltete und starrgewordene Hals wird dadurch in seiner Form nicht mehr verändert. Der bauchige Theil aber schmiegt sich an die Wände der Form an und erhält dadurch die Gestalt eines unten abgerundeten Cylinders. Nun wird der Boden geformt, indem der untere Theil des Arbeitsstückes im Feuer wieder weich gemacht und mit Hilfe eines Gehilfen vermittelst des »Nabeleisens«, an welchem etwas weiches Glas befestigt ist, eingedrückt wird (Fig. 164). Ist der Boden erstarrt, so wird die Pfeife vom Halse vermittelst eines kalten Eisens abgesprengt und nun der vordere Theil des Halses angewärmt, bis die Kanten des Schnittes, anfangs

scharf und schneidend, abgerundet sind. Nun wird die Flasche auf einer Barrière gerollt und gleichzeitig ein dicker Faden weichen Glases um den noch heißen Hals derselben gewickelt. Dadurch entsteht der bekannte Wulst an den Flaschenhälsen, der zu ihrer Verstärkung dient. Nun ist die Flasche fertig, hängt aber mit ihrem Boden noch immer an dem Nabeleisen (Fig. 165). Sie wird in den Kühlofen eingeschoben und durch einen kurzen Schlag auf das Eisen losgelöst.

Die Figuren 166 und 167 sollen das Blasen eines Glaskolbens und einer Retorte veranschaulichen. Bei Anfertigung der letzteren wird das zum Kolben aufgeblasene, noch weiche Arbeitsstück vom Arbeiter vermittelst der

Fig. 166.

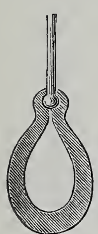


Fig. 167.

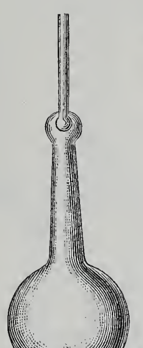


Fig. 168.

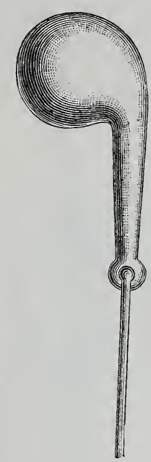
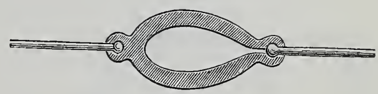


Fig. 169.



Pfeife allmählich senkrecht über den Kopf gehoben, wodurch infolge der Schwerkraft der bauchige Theil des Kolbens seitwärts sinkt. Die bei Anfertigung von symmetrisch geformten Stücken nothwendige Rotation während des Blasens muß während des Hebens der Pfeife unterbleiben, aber der

Fig. 170.



Druck der Luft durch entsprechendes Hineinblasen fortwährend unterhalten werden, damit am Halse keine Einknickung stattfindet.

In den Figuren 168 bis 170 sehen wir die Anfertigung einer Glasröhre. Dazu sind immer zwei Arbeiter nöthig. Der eine stellt einen hohlen birnenförmigen Glasballon her (Fig. 168) mit entsprechend dicken Wänden und hält ihn horizontal, worauf der andere vermittelst eines weichen Glastropfens sein Stabeisen anheftet (Fig. 169) und sich nun beide unter gleichförmiger schneller Rotation der Pfeife und des Eisens so rasch wie möglich von einander entfernen. Während dieser Zeit muß vermittelst der Pfeife fortwährend Luft eingeblasen werden, daß kein Einsinken der Glaswände stattfindet. Das Stück nimmt dadurch die in Figur 170 dargestellte Form an, gewöhnlich, weil noch weich in der Luft hängend, mit einer Krümmung

nach abwärts. Indem die so erhaltene Röhre in weichem Zustande auf die Bretter jener Bahn, auf welcher die Arbeiter sich bewegt haben, gelegt wird, wird diese Krümmung ausgeglichen. Nun wird die Röhre von der Pfeife und dem Eisen abgesprengt.

Die Figuren 171 bis 178 zeigen die Anfertigung des gewöhnlichen Fensterglases, welches auch gestrecktes oder Walzenglas genannt wird. Es wird vorerst ein Hohlcylinder von entsprechenden Dimensionen geblasen, dieser von einem besonderen Arbeiter der Länge nach aufgeschnitten und auf einen Tisch flach gelegt oder »gestreckt«. Begonnen wird die Arbeit wie beim Flaschenblasen (Fig. 171). Indem dann das Stück von dem Arbeiter lothrecht über den Kopf gehalten und mit dem Einblasen von Luft unter rascher Drehung

Fig. 171.



Fig. 172.

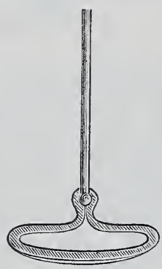


Fig. 173.

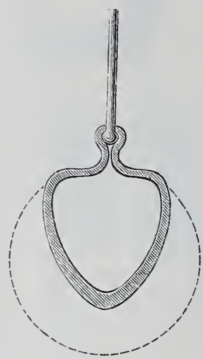
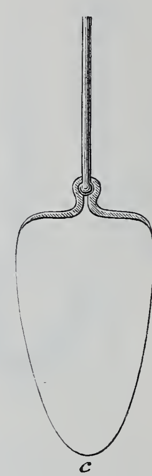


Fig. 174.



fortgefahren wird, erhält es eine abgeplattete Form (Fig. 172) von dem beabsichtigten Durchmesser der Walze. Nun wird unter Schwenken in das nach abwärts gehaltene Stück geblasen, bis es nach einander die Formen der Figuren 173 und 174 angenommen hat. Das Schwenken soll verhüten, daß der Ballon die in Figur 173 durch die punktirte Linie angedeutete Kugelform annimmt. Nun erfolgt das Oeffnen. Das Stück wird horizontal ins Feuer gehalten, so daß nur die Kuppe bei C weich wird, gleichzeitig wird gedreht und geblasen, bis der Ballon an dieser Stelle, sich immer mehr und mehr auftreibend, mit einem starken Knalle platzt. Die Glaslappen werden mit einer Scheere weggenommen, so daß der offene Zuckerhut (Fig. 175) entsteht, der, in seiner vorderen Hälfte weich gemacht und in rasche Rotation versetzt, vermöge der Centrifugalkraft sich zum Cylinder (Fig. 176) ausweitet. Den Cylinder läßt man nun erkalten und erhitzt ihn (Fig. 177) an der Stelle, wo er abgeschnitten werden soll, mit

einem glühenden, entsprechend gebogenen Eisenstabe. Durch einen Tropfen Wasser, den man auf die erhitzte Stelle auffallen läßt, trennt er sich dort scharf von der übrigen Masse ab. In ähnlicher Weise wird er auch der Länge nach aufgeschnitten. Nun hat er die Form der Figur 178 angenommen und wird so in den Kühlofen gebracht. Das Blasen der Cylinder beansprucht in hohem Grade die Geschicklichkeit, die Muskelkraft und die Lunge des Arbeiters. Da ein Cylinder die Länge eines Meters besitzt und die Pfeife eben so lang ist, muß sich vor dem Arbeiter ein breiter, entsprechend tiefer Canal befinden, die sogenannte Schwenkgrube, um den Bewegungen der Pfeife und des Glascylinders genügend Raum zu bieten. Nach dem Erkalten des Kühlofens folgt in einem besonderen Ofen, dem Streckofen, das Strecken der gekühlten Cylinder. Figur 179 zeigt den per-

Fig. 175.

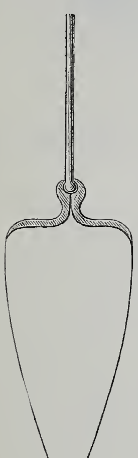


Fig. 176.

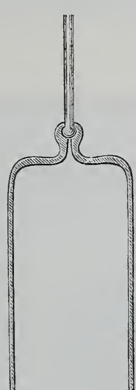


Fig. 177.

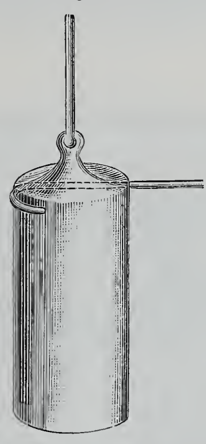
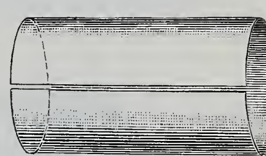


Fig. 178.



spectivischen Verticaldurchschnitt eines Streckofens, Figur 180 den Horizontaldurchschnitt in der Höhe der Arbeitssohle. A ist der Feuerraum, der die ganze Länge und Breite des Ofens einnimmt, durch die Arbeitssohle von den beiden oberen Abtheilungen geschieden, von denen B der Kühlofen für die fertigen Glasplatten und C der eigentliche Streckofen ist. Hinter den beiden oberen Abtheilungen befindet sich der Canal D, welcher in den Streckraum C ausmündet; d ist die Schüröffnung, a der Rost, auf welchem ein lebhaftes Flammenfeuer unterhalten wird, und b das Aschenloch. Durch die Oeffnungen e tritt die Flamme in die oberen Abtheilungen ein und zwar an drei Stellen in den Streckraum, an einer Stelle in den Kühlraum. Im Canale D, der bei dieser Anordnung am wenigsten geheizt ist, nimmt die Temperatur von außen gegen innen allmählich zu; q ist die aus Chamotte gefertigte, mit großer Sorgfalt gearbeitete, nach dem Brennen eben geschliffene Streckplatte. Gestreckt wird nicht unmittelbar auf dieser, sondern auf der ersten Glasplatte, die zu diesem Behufe liegen bleibt, dem sogenannten Lager. Diese Glasplatten werden mit der Zeit rauh und müssen dann ausgewechselt werden. Der Ofen hat drei Arbeitsöffnungen. An der Einmündung des

Canals D befindet sich ein Arbeiter, der die Cylinder in dem Maße auf Eisenschienen legt und einschiebt, als sie von dem bei l aufgestellten Strecker

Fig. 179.

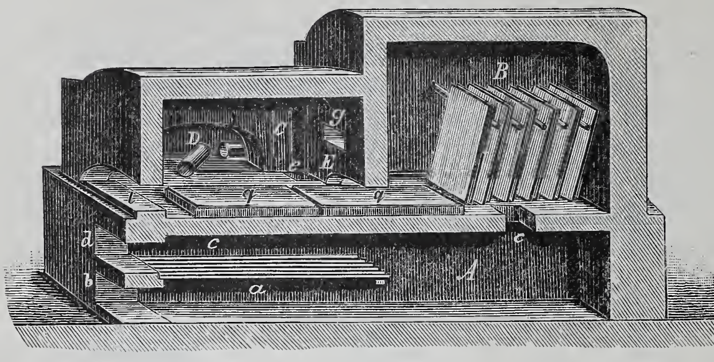


Fig. 180.

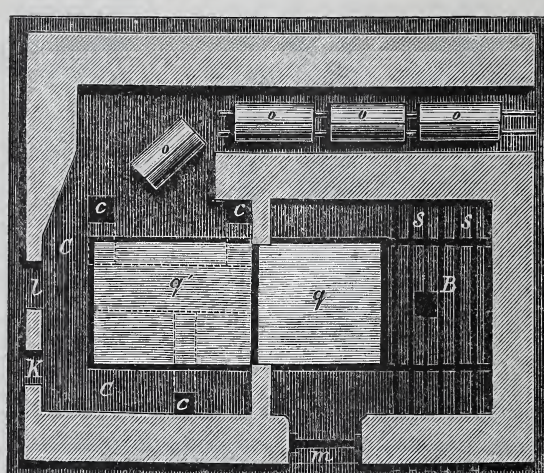
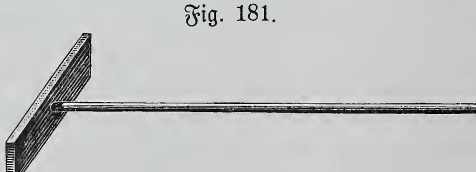


Fig. 181.



verarbeitet werden. Der den Kühlofen bedienende Arbeiter befindet sich vor der Oeffnung m. Die Cylinder rücken, von einem der Arbeiter geschoben, an immer heißere Stellen des Ofens und sind, im Streckraume angelangt, gerade weich genug, um, auf die Streckplatte gehoben, von selbst auseinander

zu sinken und vermittelst des Polirholzes (Fig. 181) vollends geebnet zu werden. Das Polirholz brennt zwar sehr bald an, aber gerade in diesem halbverkohlten Zustande gleitet es leicht über das Glas und erleichtert wesentlich die Arbeit des Glättens. Die fertige Glasplatte wird durch E hindurch auf der zweiten Streckplatte q in den Kühlofen geschoben, wo sie bald genügend erstarrt, um aufgerichtet werden zu können. Ist der Kühlofen mit Glastafeln gefüllt, so werden alle Oeffnungen geschlossen und der Ofen einer sehr langsamen Abkühlung überlassen.

Die Erkennung der Calciumverbindungen erfolgt am besten, abgesehen von der gelbrothen Flammenfärbung, welche durch viele Calciumsalze erzeugt wird, vermittelst des oxalsauren Calciums. Dieses fällt aus einer neutralen oder ammoniakalischen Calciumsalzlösung in Form eines krystallinischen weißen Niederschlages heraus, der, unlöslich in Essigsäure, hingegen leicht löslich in Salzsäure ist. Die Fällung des Calciumoxalats, $Ca\,C_2\,O_4 + 2\,H_2\,O$, dient auch zur quantitativen Bestimmung des Calciums.

Strontium.

Atomgewicht = 87·5, Molecularformel unbekannt, Symbol: Sr, Wertigkeit = 2.

Das freie Metall, in der Natur ebensowenig wie freies Calcium oder Baryum vorkommend, besitzt gelben Metallglanz, ist dehnbar, härter wie Blei, in der Rothglut schmelzbar und verbrennt an der Luft mit glänzendem purpurrothen Lichte. Wie die anderen Metalle der Erdalkaligruppe, ist es zwar an vollkommen trockener Luft haltbar, oxydirt sich aber rasch in feuchter und zersetzt lebhaft das Wasser. In der Natur findet sich das Strontium hauptsächlich in Form von zwei Verbindungen vor: als Strontianit oder Strontiumcarbonat, von dem namentlich in Westphalen kolossale Massen vorkommen, und als Cölestin oder Strontiumsulfat. Beide, besonders aber das erstgenannte Mineral, dienen zur Darstellung sämmtlicher Strontiumverbindungen. So können aus Strontiumcarbonat direct durch Salzsäure Strontiumchlorid und durch andere Halogenwasserstoffsäuren die zugehörigen Strontiumsalze, durch Salpetersäure Strontiumnitrat 2c. gewonnen werden. Um das unlösliche Sulfat verarbeiten zu können, muß es vorerst durch Glühen mit Kohle in Strontiumsulfid übergeführt werden, welches durch Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff oder auch unter Abscheidung von Schwefel in das Chlorid $Sr\,Cl_2$, in das Nitrat $Sr\,(NO_3)_2$ 2c. verwandelt wird. Das Strontiumoxyd $Sr\,O$ oder der Strontian wird durch heftiges Glühen des Nitrats gewonnen. Mit Wasser bildet es Strontiumhydroxyd, $Sr\,(OH)_2$, welches infolge seiner Eigenschaft, den in der Melasse*) ent-

*) Unter Melasse versteht man die syrupförmige Mutterlauge des krystallisirten Rohzuckers, die, infolge von Verunreinigungen, welche die Krystallisation stören, freiwillig keine Zuckerkrystalle mehr ausscheidet.

haltenen Rohrzucker als schwerlösliches Strontiumsaccharat, das durch Kohlensäure in Strontiumcarbonat und Zucker zerlegt wird, abzuscheiden, mit Vortheil statt des Kalkes in den Zuckerfabriken Anwendung gefunden hat.

Strontiumcarbonat und Strontiumsulfat können auch durch doppelte Umsetzung von Lösungen des Chlorides oder Nitrats mit Natriumcarbonat als weiße, in Wasser unlösliche Niederschläge gewonnen werden. Das schwefelsaure Strontium ist auch in Säuren unlöslich und gleicht in dieser Beziehung dem Baryumsulfat. Es dient daher neben der purpurrothen Flammenfärbung, welche viele Strontiumsalze hervorrufen, zur Erkennung und quantitativen Bestimmung des Strontiums.

Baryum.

Atomgewicht = 137, Moleculargewicht unbekannt, Symbol: Ba, Wertigkeit = 2.

Das Metall und seine Verbindungen sind in Bezug auf Eigenschaften und Gewinnungsmethoden dem Strontium außerordentlich ähnlich. Wie dieses kommt es in der Natur als schwefelsaures Salz, $Ba\,SO_4$, oder Schwerspath, auch Baryt*) genannt, und als Carbonat oder Witherit vor. Außer dem Oxyde Ba O ist noch eine zweite Sauerstoffverbindung $Ba\,O_2$ bekannt, das Baryumsuperoxyd, welches sich bei mäßig starkem Erhitzen des ersteren in einem Luftrome bildet, bei höherer Temperatur aber wieder in Baryumoxyd und Sauerstoff zerfällt. Man hat sich der Bildung und Zersetzung dieser Verbindung daher zur Gewinnung des Sauerstoffes aus der atmosphärischen Luft bedient. Das Baryumdioxyd findet überdies bei der Erzeugung von Wasserstoffsuperoxyd Anwendung. Das künstlich dargestellte Baryumsulfat wird unter dem Namen Blanc fix als weiße Anstrichfarbe verwendet.

Baryumverbindungen werden erkannt durch den weißen Niederschlag von $Ba\,SO_4$, welcher auf Zusatz von Schwefelsäure oder auch Sulfatlösungen, z. B. einer Auflösung von Gyps, in ihren wässerigen Lösungen auch bei größter Verdünnung entsteht. Das Baryumsulfat ist noch unlöslicher als das Strontiumsulfat. In stark verdünnten Strontiumsalzlösungen entsteht daher der Niederschlag von Strontiumsulfat allmählich, der von Baryumsulfat sofort. Dieser Umstand sowie die Unlöslichkeit des Kieselfluorbaryums, $Ba\,Si\,Fl_6$, welche der entsprechenden Strontiumverbindung abgeht, sowie die Fähigkeit des absoluten Alkohols zwar Strontiumchlorid nicht aber Baryumchlorid aufzulösen, dient zur Unterscheidung der Baryum- von den Strontiumverbindungen. Vielen Baryumsalzen ist überdies eine grüne Flammenfärbung eigenthümlich.

---

*) Baryt, vom griechischen barys, schwer. Davon ist auch der Name des Elementes abgeleitet.

Thatsächlich werden Barymverbindungen in der Feuerwerkerei zur Erzeugung von Grünfeuer benützt, ähnlich wie Strontiumsalze zur Darstellung von Rothfeuer. Barymchlorid dient zur Verbesserung von gypshältigem Kesselspeisewasser.

Die Metalle der Magnesiumgruppe.

Magnesium.

Atomgewicht = 24, Moleculargewicht unbekannt, Symbol: Mg, Wertigkeit = 2.

Magnesiumverbindungen treten in der Natur meist als Begleiter der Calciumverbindungen auf, wenn auch nicht in so großen Massen wie diese. Das Carbonat ist als Magnesit, eine Doppelverbindung von kohlensaurem Magnesium und Calcium als Dolomit bekannt. Die Mineralien: Talk, Speckstein, Serpentin, Meerschaum, sind wesentlich Magnesiumsilicate. Augit, Hornblende, Asbest, Olivin u. a. enthalten neben den Silicaten des Calciums, Aluminiums und Eisens kieselsaures Magnesium als Hauptbestandtheile. Magnesiumsulfat endlich ist in vielen Mineralquellen und im Meerwasser enthalten.

Das metallische Magnesium ist silberweiß, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur haltbar, bei höherer Temperatur aber mit blendend weißem Lichte unter Bildung von MgO brennbar. Es dient daher zur Erzeugung eines intensiven, an chemisch wirksamen Strahlen reichen Lichtes, besonders geeignet zu photographischen Zwecken. Das Blitzpulver, dessen sich die Photographen bei nächtlichen Momentaufnahmen bedienen, ist pulveriges Magnesium, welches, in eine Spiritusflamme geblasen, die gewünschte, kurz andauernde, grelle Beleuchtung bewirkt. Bei Ausschluß der Luft schmilzt das Magnesium bei Rothglut und läßt sich bei höherer Temperatur destilliren. Es zersetzt das Wasser bei 30° sehr schwach, bei 100° lebhafter. Unter stürmischer Wasserstoffentwicklung löst es sich in verdünnten Säuren, unter ziemlich starker Gasentwicklung auch in Chlorammoniumlösung. Zu seiner Darstellung wird geschmolzenes Chlormagnesium, $MgCl_2$, entweder elektrolysirt oder durch Erhitzen mit metallischem Natrium zersetzt. Die letzte der beiden Methoden dient zur Gewinnung des Magnesiums im Großen. Das Metall kommt jetzt in compacten Barren, als Draht, Band oder Pulver in den Handel.

Das Magnesiumoxyd, Magnesia, Bittererde, MgO, ist ein unschmelzbares, in Wasser fast unlösliches, weißes Pulver, welches, feucht auf rothes Lackmuspapier gebracht, dieses bläut und sich mit Wasser nur unvollkommen und langsam zu Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$, vereinigt. Es wird in dichter Form durch Brennen von Magnesit und als sehr lockeres weißes Pulver, Magnesia usta der Apotheker, durch Glühen von gefälltem Magnesiumcarbonat, welches durch Wechselwirkung von Magnesiumsulfat- und

Natriumcarbonatlösung entsteht, gewonnen. Die Zerlegung des Magnesiumcarbonates durch Hitze erfolgt ausnehmend leicht. Magnesiapulver mit Wasser zu einem Brei angerührt, erhärtet allmählich infolge der Bildung von Magnesiumhydroxyd. Dieser Brei kann daher als Luftmörtel oder Kitt dienen.

Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$, wird als voluminöser weißer Niederschlag durch Zusatz von Natriumhydroxyd zu einer Magnesiumsalzlösung gewonnen. Gegenwart von Ammoniumsalzen verhindert diese Fällung. Oberhalb 100° zerfällt es in Magnesiumoxyd und Wasser.

Magnesiumchlorid, $Mg\,Cl_2$, aus seinen concentrirten wässerigen Lösungen sich mit 6 Molecülen Krystallwasser ausscheidend, ist ein zerfließliches Salz, im Meerwasser und in vielen Salzsoolen enthalten, künstlich durch Auflösen von reinem Magnesit oder reiner Magnesia in Salzsäure zu gewinnen. Soll es in wasserfreiem Zustande erhalten werden, so genügt es nicht, seine wässerige Lösung einfach einzudampfen und den Abdampfrückstand durch Glühen vollkommen zu entwässern, weil man dabei durch Einwirkung der letzten Reste des Wassers auf das Salz vorwiegend Magnesiumoxyd und Salzsäure erhalten würde:

$$Mg\,Cl_2 + H_2\,O = Mg\,O + 2\,H\,Cl.$$

Um diese Zersetzung hintanzuhalten, setzt man so viel Salmiak oder Chlorammonium hinzu, daß das Doppelsalz $Mg\,Cl_2 . NH_4\,Cl + 6\,H_2\,O$ entsteht welches unzersetzt entwässert und durch Glühen unter Verlust des flüchtigen Chlorammoniums in wasserfreies Magnesiumchlorid, wie man es zur Darstellung des Metalles benöthigt, übergeführt werden kann.

Schwefelsaures Magnesium, Magnesiumsulfat, Bittersalz, $Mg\,SO_4 + 7\,H_2\,O$, findet sich unter den Staßfurther Abraumsalzen als Kieserit, ferner als Bestandtheil der sogenannten Bitterwässer (Ofen, Epsom, Sedlitz, Seidschütz), aus denen es durch Abdampfen gewonnen werden kann, sowie im Meerwasser. Es krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser und verliert sechs Molecüle Wasser bei 150°. Wie viele andere Magnesiumsalze ist es durch die Fähigkeit ausgezeichnet, mit Salzen anderer Metalle Doppelverbindungen zu bilden, so das Ammonium-Magnesiumsulfat $Mg\,SO_4 . (NH_4)_2\,SO_4 + 6\,H_2\,O$. Möglicherweise sind diese Verbindungen analog constituirt zu denken wie das wasserhältige Magnesiumsulfat, $Mg\,SO_4 + 7\,H_2\,O$. Die Rolle des fester gebundenen siebenten Molecüls Krystallwasser übernehmen, wenn man sich dieser Anschauung anschließt, die Salze der anderen Metalle.

Von den Salzen der Phosphorsäure mit Magnesium sei besonders das Doppelsalz Ammonium-Magnesiumphosphat, $Mg\,NH_4\,PO_4 + 7\,H_2\,O$, hervorgehoben, welcher sich als krystallinischer, weißer Niederschlag bildet, wenn man die Lösung eines Magnesiumsalzes mit Chlorammonium, Ammoniak und Natriumphosphat versetzt. (Das Chlorammonium bildet mit dem Magnesiumsalze ein Ammonium-Magnesium-Doppelsalz, aus welchem durch Ammoniak kein Magnesiumhydroxyd gefällt wird, wie dies geschehen

würde, wenn man zur Magnesiumverbindung bloß Ammoniak hinzufügte.) Die Bildung des Ammonium-Magnesiumphosphats findet dann nach der Gleichung:

$$MgCl_2 + NH_3 + Na_2HPO_4 = MgNH_4PO_4 + 2\,NaCl$$

statt. Wegen ihrer Unlöslichkeit und der charakteristischen sargdeckelartigen Formen ihrer mikroskopischen Kryställchen wird diese Verbindung sowohl zur qualitativen Erkennung als auch zur quantitativen Bestimmung des Magnesiums und der Phosphorsäure benützt. Bei quantitativen Analysen wird zwar nicht das Ammonium-Magnesiumphosphat selbst, wohl aber das Magnesiumpyrophosphat gewogen, welches durch bloßes Glühen daraus gewonnen wird:

$$2\,MgNH_4PO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2\,NH_3 + H_2O.$$

Je 222 Gewichtstheilen gewogenen Magnesiumpyrophosphats entsprechen 48 Gewichtstheile Magnesium.

Zink.

Atomgewicht und gleichzeitig Moleculargewicht = 65·5, Symbol: Zn, Molecularformel Zn, Wertigkeit = 2.

Dieses Metall, welches sich in seinen Verbindungen ähnlich dem Magnesium verhält, wird in der Natur niemals in freiem Zustande vorgefunden. Die wichtigsten Zinkerze sind: Schwefelzink oder die Zinkblende, ZnS, der Zinkspath und Galmei oder kohlensaures Zink, $ZnCO_3$, endlich das Rothzinkerz, ein durch Mangan und Eisen röthlich gefärbtes Zinkoxyd und Kieselzinkerz oder Zinksilicat. Das freie Metall war den Griechen und Römern nicht bekannt, wohl aber Legirungen desselben mit Kupfer. Im XIII. Jahrhunderte wurde es von Ballstedt zum ersten Male dargestellt, als eigenthümliches Metall aber erst von Paracelsus im XVI. Jahrhunderte angesehen. Von ihm rührt auch der Name her, der sich auf das zinkenförmige Anlegen des Metalles an die Wände des Ofens, in welchem es dargestellt wird, bezieht.

Das reine Zink besitzt bläulichweiße Farbe und krystallinischen Bruch. Bei gewöhnlicher Temperatur spröde, läßt es sich, auf 130° erhitzt, walzen und hämmern, verliert aber diese Geschmeidigkeit wieder bei 200°. Sein specifisches Gewicht beträgt 6·9, es schmilzt bei 430° und kann unter Ausschluß der Luft bei starker Rothglühhitze destillirt werden. An der Luft verbrennt sein Dampf unter grünlich weißem Lichte zu sehr lockerem Zinkoxyd.

Die Verhüttung der Zinkerze erfolgt in verschiedener Weise, je nachdem dieselben schwefelhältig sind oder nicht. Die Zinkblende wird vor dem eigentlichen Verhüttungsprocesse geröstet. Das dabei entstehende Schwefeldioxyd wird zur Schwefelsäurefabrikation verwendet. Dann folgt die Destil-

lation, indem man das zurückbleibende Zinkoxyd in eigenthümlich geformten thönernen Muffeln (Fig. 182 und 183) in dem Zinkofen (Fig. 184) mit Kohle heftig glüht. Durch das knieförmig gebogene Rohr b c d entweichen die Dämpfe des durch Reduction des Zinkoxydes entstandenen Metalles und sammeln sich in den Kammern t während des späteren Verlaufes der Operation als »Tropfzink« an.

Anfangs, wo die Condensationsräume noch kühl sind, verdichten sich die Zinkdämpfe zu sehr fein vertheiltem pulverigen Metall, dem Zinkstaub oder Zinkrauch, welcher von den Chemikern als kräftiges Reductionsmittel verwendet wird. Die allerersten Antheile davon enthalten fast alles Cadmium, welches in den Zinkerzen vorhanden war, und werden auf dieses Metall

Fig. 182.

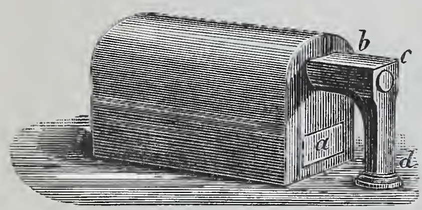


Fig. 183.

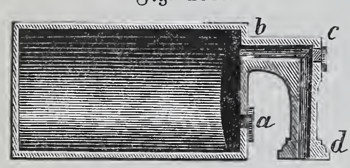
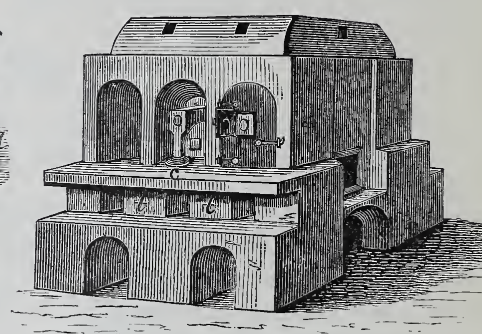


Fig. 184.



verarbeitet. Das sich später condensirende Tropfzink wird umgeschmolzen und gelangt in Form von Tafeln als sogenanntes Werkzink in den Handel. Soll Galmei verarbeitet werden, so entfällt der Röstproceß.

Das Zink findet in Form von Blech sowie zur Herstellung von Legirungen (Messing, Bronze, Neusilber) und als Bestandtheil von galvanischen Elementen vielfach Anwendung. Da Zinkverbindungen giftig sind, dürfen aus diesem Metalle geformte Gefäße zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln nicht verwendet werden. Es dient auch zum »Galvanisiren« des Eisens, worunter man den Schutz des Eisens gegen Rost durch einen Ueberzug von Zink versteht.

Von den Verbindungen des Zinks seien, ohne daß näher auf sie eingegangen wird, das Zinkoxyd, ZnO, genannt, welches in seiner lockeren Form als Lana philosophica oder Flores Zinci*) bezeichnet wird, ein lockeres, unschmelzbares Pulver; das Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2$ ein gelatinöser, weißer Nieder-

*) Philosophische Wolle oder Zinkblumen.

schlag, welcher durch Fällen eines löslichen Zinksalzes mit Natron entsteht und in einem Ueberschusse von Aetznatron sich als Zinkoxydnatrium, $Zn(ONa)_2$, löst; das Zinksulfat oder der Zinkvitriol, $ZnSO_4 + 7H_2O$, der durch Auflösen von Zink oder Zinkoxyd in verdünnter Schwefelsäure dargestellt wird; das kohlensaure Zink, $ZnCO_3$, in der Natur als Galmei vorkommend; das basisch kohlensaure Zink, $Zn_2CO_3(OH)_2$, durch Fällen eines löslichen Zinksalzes mit Natriumcarbonat als weißer Niederschlag zu erhalten; das Chlorzink, $ZnCl_2$, in wässeriger Lösung durch Einwirkung von Salzsäure auf Zink oder Zinkoxyd, in wasserfreiem Zustande durch Abdampfung dieser Lösung bis zur Trockne und Destillation des Trockenrückstandes zu gewinnen, eine weiße durchscheinende, etwas weiche Masse (daher auch Zinkbutter genannt), leicht und unter freiwilliger Erwärmung löslich in Wasser, Alkohol und Aether, in der Medicin als Aetzmittel und außerdem auch vielfach in der Färberei verwendet; endlich das Schwefelzink, ZnS, welches als weißer Niederschlag sich ausscheidet, wenn man entweder die Lösung eines neutralen Zinksalzes mit Schwefelammonium oder Schwefelnatrium versetzt:

$$ZnSO_4 + Na_2S = ZnS + Na_2SO_4,$$

oder wenn man Schwefelwasserstoff in eine durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak oder Aetznatron alkalisch gemachten Zinklösung einleitet.

Von diesen Verbindungen sind folgende Verwendungsarten hervorzuheben: das Zinkoxyd kommt unter dem Namen Zinkweiß als weiße Anstrichfarbe in den Handel; vor dem Bleiweiß, welches aus Bleicarbonat besteht, hat es den Vorzug, daß es nicht nachdunkelt; das chromsaure Zink wird als Druckfarbe unter dem Namen Zinkgelb verwendet. Das Chlorzink dient zum Conserviren der Eisenbahnschwellen, als Desinfectionsmittel und in Verbindung mit Chlorammonium als Löthsalz.

Zur Erkennung des Zinks in seinen Verbindungen dient hauptsächlich die Bildung des weißen Schwefelzinks in essigsaurer Lösung und die Fähigkeit desselben durch Glühen bei Luftzutritt in Zinkoxyd verwandelt zu werden, welches, mit Kobaltnitratlösung befeuchtet und abermals geglüht, eine schön grün gefärbte Masse liefert, als Rinmansgrün bekannt.

Cadmium.

Atomgewicht = 112·1, Moleculargewicht = 112·1, Molecularformel = Cd,
Symbol: Cd, Wertigkeit = 2.

Es tritt meist als Begleiter des Zinks in seinen Erzen auf. Nur in Form des Sulfids als Greenockit, eines sehr seltenen Minerals, kommt es selbständig vor. Mit dem Zink hat das Metall die verhältnißmäßig große Flüchtigkeit und im Dampfzustande die Einatomigkeit seiner Molecüle gemein, unter-

scheidet sich aber davon in seinen Verbindungen hauptsächlich durch seine Fähigkeit, auch in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als lebhaft gelber Niederschlag gefällt zu werden. Dieser, das Cadmiumoxyd, wird als gelbe Malerfarbe verwendet. Dies ist auch so ziemlich die einzige praktische Verwendung einer Cadmiumverbindung.

Das Beryllium, welches in dieselbe Gruppe gehört, ist ein seltenes Element und seine Verbindungen theils noch nicht genügend studirt, theils vom praktischen Standpunkte ohne Bedeutung.

Aluminium.

Atomgewicht = 27, Moleculargewicht unbekannt, Symbol: Al, Wertigkeit = 4 (?).

Das freie Element, erst seit dem Jahre 1827 durch die Untersuchungen Wöhler's bekannt, findet sich in der Natur wegen seiner großen Affinität zum Sauerstoff nicht vor. Verbindungen desselben mit Sauerstoff, sowie Salze, namentlich Silicate des Aluminiums werden sehr häufig angetroffen. So besteht der Korund, der Rubin und Saphir fast nur aus reinem krystallisirten Aluminiumoxyd, durch geringe Mengen von Chrom- oder Kupferverbindungen roth, beziehungsweise blau gefärbt. Schmirgel ist unreines Aluminiumoxyd, wegen seiner Härte vielfach als Schleifmittel verwendet, besonders in Kleinasien, auf der Insel Naxos und in Massachusetts in großen Mengen zu finden. Wasserhältiges Aluminiumoxyd kommt als Diaspor und Gibbsit vor. Im Spinell findet sich Aluminiumoxyd in Verbindung mit Magnesiumoxyd; basisch schwefelsaures Aluminum ist den Mineralogen als Aluminit bekannt, während der Alaunstein Aluminiumhydroxyd, gemengt oder verbunden mit Alaun (Kaliumaluminiumsulfat) enthält. Besonders zahlreich sind jene Mineralien, welche entweder bloß aus Aluminiumsilicat oder einer Doppelverbindung des kieselsauren Aluminiums mit anderen Salzen der Kieselsäure bestehen. Dahin gehört der Disthen und Andalusit, zwei krystallisirte Aluminiumsilicate, Kaolin oder Porzellanerde, ein erdiges Mineral, welches in seiner reinsten Form nur Aluminium, Kieselsäure und Wasser enthält, der gewöhnliche Thon, der außer Aluminiumsilicat und Kieselsäure mehr oder weniger Eisenoxyd und fremde Silicate enthalten kann, die verschiedenen Feldspathvarietäten, aus Doppelverbindungen der Alkalisilicate mit Aluminiumsilicaten bestehend (Orthoklas oder Kalifeldspath, Oligoklas oder Natronfeldspath) u. s. w. Wichtig für die Technik der Aluminiumverbindungen ist der bereits des öfteren erwähnte Kryolith oder das Natrium-Aluminium-Fluorid, in besonders großen Mengen in Grönland zu finden.

Das Aluminiummetall wurde von Wöhler durch Erhitzen von Aluminiumchlorid mit metallischem Kalium im Porzellantiegel als graues Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annahm, dargestellt. Seine Fabrikation wurde von Saint-Claire-Deville auf Betreiben Napo-

leon's III. 1854 bedeutend vervollkommnet, indem er statt des Aluminiumchlorids, Al_2Cl_6, das weniger flüchtige Aluminium-Natriumchlorid, $Al_2Na_6Cl_{12}$, und statt des Kaliums das Natrium anwandte.

In den letzten Jahren wurde der Kryolith, den schon Rose zur Darstellung des Metalls empfohlen hat, in die Aluminiumfabrikation eingeführt, das Natrium aber als Reductionsmittel beibehalten. Die Bestrebungen Aluminiumoxyd durch Kohle zu Metall zu reduciren, blieben lange Zeit erfolglos, bis die beiden Cowles mit Erfolg die außerordentlich hohe Temperatur, die man durch den elektrischen Strom erzielen kann, zu Hilfe nehmen.

Das nach dem Deville'schen Verfahren dargestellte Aluminium ist im Gegensatze zu dem von Wöhler gewonnenen compact, von fast silberweißer Farbe, vom specifischen Gewichte 2·7, sehr fest und dehnbar. Das Aluminium schmilzt bei 700°, hält sich in compacter Form an feuchter wie an trockener Luft unverändert und wird selbst bei seiner Schmelzhitze nur wenig oxydirt. Fein vertheiltes Aluminium hingegen verbrennt, an der Luft erhitzt, unter starkem Glanze. Es löst sich in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure, hingegen nicht in Salpetersäure. Mit Kali- oder Natronlauge entwickelt es Wasserstoff, indem gleichzeitig Aluminiumoxydkalium oder Kaliumaluminiat $Al_2O_2(OK)_2$ und $Al_2O_6K_6$ oder die analog zusammengesetzten Natriumaluminiate entstehen. Wegen seiner Leichtigkeit und Beständigkeit wird das reine Aluminium hauptsächlich zur Fassung von Fernröhren und Theatergläsern benützt. Eine Aluminium-Kupfer-Legirung, die Aluminiumbronze, von prachtvoll goldähnlicher Farbe, welche ihren Glanz beibehält, wird eben dieser Eigenschaften wegen als Ersatz für Gold verwendet. In ähnlicher Weise werden Legirungen des Aluminiums mit Wismuth und Nickel als Ersatz für Silber gebraucht.

In Folgendem soll die Deville'sche Fabrikationsmethode in kurzen Zügen vorgeführt werden: Sie zerfällt in zwei Hauptphasen: 1. Darstellung des Natriumaluminiumchlorides, 2. Reduction desselben durch Natrium.

Als Rohmaterial zur Gewinnung des Natriumaluminiumdoppelsalzes dient der Bauxit, $AlFeO_4H_2$. Dieser wird mit Soda gemengt in einem Flammenofen erhitzt, wobei Natriumaluminat entsteht, welches durch Wasser vom unlöslichen Eisenoxyd getrennt und durch Kohlendioxyd in Natriumcarbonat und Aluminiumhydroxyd übergeführt wird:

$$Al_2O_4Na_2 + CO_2 + 3\ H_2O = Al_2(OH)_6 + Na_2CO_3.$$

Das gewaschene Aluminiumhydroxyd wird mit Kohle und Kochsalz zu Kugeln geformt, scharf getrocknet und in einer aufrecht stehenden Retorte, (Fig. 185) C, im Chlorstrome bis auf Weißglut erhitzt. Dabei verwandelt es sich vorerst in Aluminiumchlorid und weiterhin in Natrium-Aluminiumchlorid, welches in die Vorlage D destillirt. $Al_2(OH)_6$ ist schon vorher

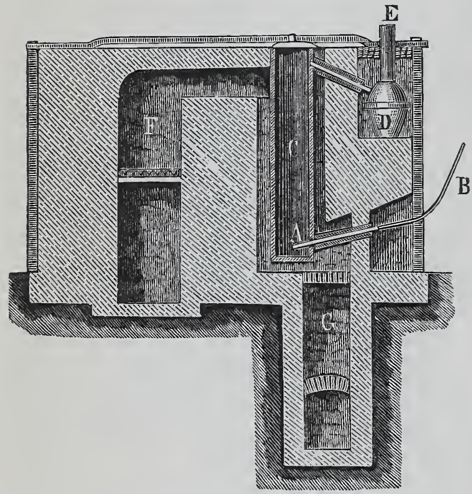
durch das scharfe Trocknen in Al_2O_3 und H_2O zerfallen. Durch das Glühen mit Chlor und Kohle wird folgende Reaction herbeigeführt:

$$Al_2O_3 + 3\ Cl_2 + 3\ C = Al_2Cl_6 + 3\ CO.$$

Durch die Röhre B, welche bei A in die Retorte einmündet, wird das Chlor zugeleitet. Durch die Röhre E der Vorlage entweichen die gasförmigen Producte der Reaction. Von F aus wird die Retorte geheizt und G dient zur Aufnahme der feuerbeständigen Rückstände der Operation.

Die Reduction erfolgt, indem 35 Kilogramm Natrium, 100 Kilogramm des Doppelchlorides und 40 Kilogramm Kryolith, letzterer als Flußmittel, gemischt und in einem Flammenofen zusammengeschmolzen werden. Unter einer schützenden Decke von Kryolith und Kochsalz sammelt sich das Aluminium an der tiefsten Stelle des Herdes an, wird von dort abgelassen und in länglichen Formen zu Zainen gegossen. Meist ist das so dargestellte Aluminium mit kleinen Mengen von Eisen und Silicium verunreinigt.

Fig. 185.



Das Verfahren von E. und A. Cowles besteht im Erhitzen eines Gemenges von Kohlepulver und Aluminiumoxyd in einem Thongefäße vermittelst eines starken elektrischen Stromes, welcher beim Durchgange die Kohlepartikelchen in ähnlicher Weise zum hellen Glühen erhitzt, wie wir dies an dem Kohlefaden einer Glühlampe sehen können.

Aluminiumchlorid, Al_2Cl_6, bildet im wasserfreien Zustande, durch Glühen von Al_2O_3 mit C im Chlorstrome dargestellt, in der Hitze flüchtige krystallinische Blättchen, welche an der Luft zerfließen. In Wasser löst es sich unter freiwilliger Erwärmung zu krystallwasserhältigem Aluminiumchlorid, $Al_2Cl_6 + 12\,H_2O$, derselben Verbindung, welche auch durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in wässeriger Salzsäure entsteht. Den zerfließlichen Krystallen des wasserhältigen Chloraluminiums läßt sich durch Erhitzen das Wasser nicht entziehen, da hierbei Chlorwasserstoff und Aluminiumoxyd gebildet wird:

$$Al_2Cl_6 + 3\,H_2O = Al_2O_3 + 6\ HCl.$$

Aluminiumfluorid, Al_2Fl_6, ist im Wasser unlöslich, bei hoher Temperatur flüchtig, und krystallisirt in farblosen Würfeln. Es wird entweder durch Erhitzen von Aluminiumhydroxyd mit Flußsäure oder durch Glühen von Aluminiumoxyd und Flußspath im Chlorwasserstoffstrome gewonnen. Aluminiumchlorid und Aluminiumfluorid vereinigen sich mit je

6 Molecülen Natriumchlorid, beziehungsweise Natriumfluorid zu den Doppelverbindungen $Al_2 Na_6 Cl_{12}$ und $Al_2 Na_6 Fl_{12}$; letztere Verbindung ist der bereits genannte Kryolith. Beide Doppelsalze werden durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen der Aluminium- und Natrium-Verbindungen gewonnen.

Aluminiumoxyd, $Al_2 O_3$, über dessen Vorkommen in der Natur das Nötige bereits gesagt wurde, wird künstlich durch Glühen von Aluminiumhydroxyd gewonnen oder auch in derselben Weise aus Aluminiumnitrat, wasserhältigem Aluminiumchlorid, Aluminiumsulfat. Das so dargestellte Aluminiumoxyd ist amorph, doch läßt es sich auch in der Form des Rubins, Corunds und Saphirs künstlich gewinnen. So haben Fremy und Verneuil durch Auflösen von Aluminiumoxyd in geschmolzenem Baryumfluorid bei Gegenwart einer Spur von Kaliumbichromat schöne Rubinkrystalle erhalten, indem sie die Schmelzoperation mehrere Tage andauern und die Masse dann langsam erkalten ließen. In ähnlicher Weise gewann Lacroix durch Zusammenschmelzen von Aluminiumoxyd mit Silicaten 0·5 Centimeter große Corundtafeln.

Fig. 186.



Das Aluminiumoxyd für sich ist nur in der Hitze des Knallgasgebläses schmelzbar zu einem farblosen Glase, welches beim Erkalten krystallinisch wird. In dieser Form ist es, wenn auch bloß mikrokrystallinisch, dennoch identisch mit dem natürlichen Corund.

Aluminiumhydroxyd, $Al_2 (OH)_6$, wird durch Fällen eines beliebigen löslichen Aluminiumsalzes, am besten des Aluminiumchlorides, mit Ammoniak als gallertiger farbloser Niederschlag gewonnen. Beim Trocknen wandelt es sich in eine gummiartige Masse um, welche dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das Mineral Hydrargillit. Beim schwachen Erhitzen entsteht daraus das wasserärmere Hydroxyd, $Al_2 O_2 (OH)_2$, von derselben Zusammensetzung wie der früher genannte Diaspor.

Das Aluminiumhydroxyd bildet mit Säuren die gewöhnlichen Aluminiumsalze, so das Aluminiumsulfat, $Al_2 (SO_4)_3 + 18 H_2 O$, welches in glänzenden dünnen Nadeln und Blättchen krystallisirt und sich im Mineralreiche als Haarsalz vorfindet, das Aluminiumchlorid, -Nitrat, -Acetat u. s. w., doch verbindet es sich auch mit starken Basen zu sogenannten

Aluminaten, deren es zwei Reihen gibt. Die eine Reihe leitet sich von Aluminiumhydroxyd durch Ersatz der sechs Wasserstoffatome durch Metall ab, die andere von dem wasserärmeren Aluminiumhydroxyd in gleicher Weise. Zu den ersteren gehören die Verbindungen $Al_2 O_6 K_6$ und $Al_2 O_6 Na_6$, zu den letzteren zählen die Verbindungen $Al_2 O_2 (OK)_2$ und $Al_2 O_2 (O Na)_2$. Sie werden durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in der entsprechenden Menge Kali- oder Natronlauge und Abdampfen oder auch Fällen mit Alkohol, in dem sie unlöslich sind, in krystallinischem Zustande gewonnen. Die technische Darstellung des Natriumaluminats aus Kryolith wurde bereits besprochen.

Die Alaune sind eigenthümliche Doppelverbindungen der Sulfate des Aluminiums — oder auch des Chroms oder Eisens — und der Sulfate des Kaliums, Natriums, Ammoniums, sowie der übrigen Alkalimetalle, welche sämmtlich analoge Zusammensetzung aufweisen wie der Kalialaun, $Al_2 (SO_4) . K_2 SO_4 + 24 H_2 O$. Durch mannigfache Combination von Aluminium, Chrom, Eisen einerseits, der Alkalimetalle anderseits ist die Darstellung einer großen Zahl verschiedener Alaune ermöglicht. Von den Aluminiumalaunen ist gewerblich wichtig besonders der Kalialaun. Er krystallisirt in farblosen Octaëdern, welche eine beträchtliche Größe erreichen. In Figur 186 ist eine Gruppe von Alaunkrystallen dargestellt. Die Ecken des Octaëders sind häufig durch Würfelflächen abgestumpft, immer dann, wenn man eine heiße Alaunlösung so lange mit Potasche versetzt, als der dadurch entstehende Niederschlag von Aluminiumhydroxyd sich noch auflöst, und dann krystallisiren läßt. Diese Lösung enthält basisches Aluminiumsulfat, der aus ihr während des Erkaltens abgeschiedene »kubische« Alaun besitzt jedoch dieselbe Zusammensetzung wie der gewöhnliche octaëdrische. Der Alaun ist in heißem Wasser beiweitem leichter löslich als in kaltem, seine Krystalle schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser zu einer dünnen Flüssigkeit, die allmählich bei weiterer Erwärmung unter Verlust von Wasser teigig, schließlich unter Aufblähung fest wird; als Rückstand bleibt der wasserfreie oder gebrannte Alaun. Das Salz besitzt einen anfangs süßlichen, dann zusammenziehend herben Geschmack und reagirt in seiner wässerigen Lösung sauer. Sowie viele andere lösliche Aluminiumverbindungen ist es durch die Fähigkeit ausgezeichnet, mit gewissen Farbstoffen unlösliche Verbindungen, sogenannte Farblacke zu bilden. Es wird daher in der Färberei zur Fixirung der Farbstoffe auf thierischer oder pflanzlicher Faser, als sogenannte Beize verwendet. Besonders geeignet hierzu sind die basischen Aluminiumsalze. Schädlich bei dieser Verwendungsart ist ein Eisengehalt des Alauns, weil dieser die Nuancen der Farben in unerwünschter Weise modificirt. Besonders gesucht ist aus diesem Grunde der in der Nähe von Rom aus Alaunstein gewonnene sogenannte römische Alaun, der übrigens auch in einigen ungarischen Alaunwerken dargestellt wird. Der Alaunstein oder Alunit kann als Verbindung von 1 Molecül gewöhnlichen wasserfreien Alauns mit 1 Molecül Aluminiumhydroxydes aufgefaßt werden. Durch heißes Wasser wird ihm der

Alaun entzogen, während das Hydroxyd unlöslich zurückbleibt; der wässerige Auszug läßt während des Erkaltens das gelöste Salz auskrystallisiren.

Ein anderes Material zur Alaungewinnung ist der Alaunschiefer. Dieser besteht der Hauptsache nach aus Aluminiumsulfat, welches von Eisensulfid, $Fe S_2$, oder Pyrit durchsetzt ist. Wird solcher Alaunschiefer geröstet, so bildet sich neben dem Eisenoxyd und Eisenvitriol aus dem Schwefel des Pyrits Schwefelsäure, welche nach dem Befeuchten das Aluminiumsilicat im Verlaufe einiger Zeit in Kieselsäure und Aluminiumsulfat zerlegt. Wird nun die Masse mit Wasser ausgelaugt, so geht Aluminiumsulfat in Lösung, mitunter neben freier Schwefelsäure und Eisenvitriol, und auf Zusatz von Kaliumsulfat oder Chlorkalium bildet sich der Alaun, der beim Abdunsten des Wassers herauskrystallisirt oder auch sofort herausfällt. Der Alaunschiefer ist mitunter so leicht oxydirbar, daß es genügt, ihn mit Wasser befeuchtet längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur der Luft auszusetzen, um in der oben angedeuteten Weise Aluminiumsulfat und weiterhin Alaun zu erhalten. Das zur Alaunfabrikation oder auch als solches schon verwendbare Aluminiumsulfat kann endlich auch durch Behandlung des Bauxits mit Schwefelsäure gewonnen werden.

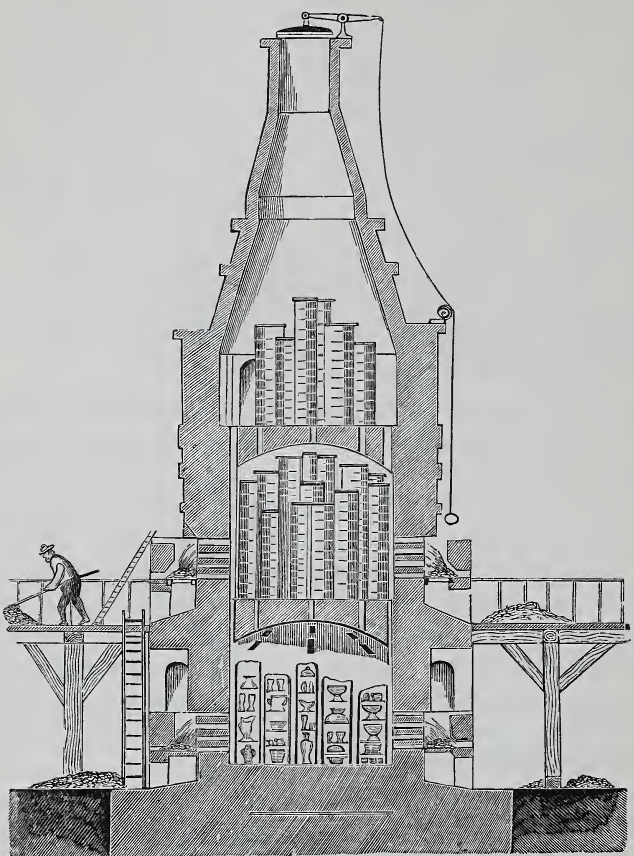
Das Aluminiumsilicat, $Al_2 (Si O_3)_3$, künstlich durch Vermischen einer Wasserglas- und Aluminiumsalz-Lösung als voluminöser Niederschlag darstellbar, findet sich in Form eines basischen Salzes $Al_2 O_2 Si O_3$ krystallisirt in der Natur als Disthen und Andalusit, ferner in Verbindung mit Kalium-, Natrium- und Calcium-Silicat als Orthoklas, Oligoklas und Anorthit und in Form derselben Doppelverbindungen, aber in krystallwasserhältigem Zustande als Natrolith und Analcim vor. Besonders wichtig aber ist ein wasserhältiges Aluminiumsilicat der Zusammensetzung $Al_4 Si_3 O_{12} + 4 H_2 O$ im reinsten Zustande als Kaolin oder Porzellanerde, in weniger reiner Form als Thon bekannt. Der Thon ist als Zersetzungsproduct des Feldspaths zu betrachten, welchem durch Einwirkung des Wassers das Alkalisilicat entzogen wird, während Aluminiumsilicat zurückbleibt.

Der Kaolin dient zur Herstellung des Porzellans. Zu diesem Behufe wird er mit Wasser zu einem Teige angeknetet, aus welchem theils aus freier Hand, theils auf der Töpferscheibe oder mit Hilfe von Formen die Gegenstände geformt werden. Nach dem vollkommenen Trocknen kommen sie in den Vorglühofen, wo sie so weit erhärten, daß sie glasirt werden können. In dieser Form ist das Porzellan rauh und porös (Bisquit). Die dichte Beschaffenheit und glasige Oberfläche erhält es erst, indem man es in Wasser eintaucht, welches feinstes Feldspathpulver aufgeschlemmt enthält. Das Schlemmwasser saugt sich in die Poren ein und hinterläßt auf der Oberfläche und in den ihr zunächst liegenden Schichten Feldspath, welcher bei dem darauf folgenden heftigen Glühen mit dem Aluminiumsilicate zu einer glasigen Masse zusammenschmilzt, die sich vom gewöhnlichen Glase nur

dadurch unterscheidet, daß sie an Stelle des Calciums Aluminium enthält. Während des Brennens befindet sich das Porzellangut in Chamottekapseln, um nicht durch die Berührung mit der Asche oder der Flamme zu leiden.

Der in Figur 187 dargestellte Porzellanofen besitzt drei Etagen, deren Temperatur eine verschiedene ist. Die heißeste dient zum Gutbrennen, welches

Fig. 187.



17—18 Stunden dauert, die anderen zum Vorglühen. Das gebrannte Gut muß im Verlaufe von 5 bis 6 Tagen sehr allmählich abkühlen. Zum Bemalen des Porzellans dient mit Terpentinöl fein abgeriebene, durch Metalloxyde stark gefärbte Glasmasse, die auf der Glasur aufgetragen und bei geringerer Hitze in einem Muffelofen eingebrannt wird.

Thonwaaren, welche aus weniger reinem Thon, oft unter Zusatz von Quarz und Kalk, und aus weniger fein geschlemmtem Material gebrannt und vermittelst Kochsalz, welches ein Natriumaluminiumglas bildet, glasirt werden, bezeichnet man als Steingut oder auch als Steinzeug.

Fayencewaaren sind aus weißem Thon und feinem Quarzsande gefertigt und mit Hilfe von Blei- und Zinnoxyd glasirt. Sie werden auch bei niedrigerer Temperatur gebrannt, ihr Bruch ist daher mehr erdig und nicht so dicht feinkörnig wie der des Porzellans oder Steingutes.

Die gewöhnlichen Töpferwaaren endlich werden aus stark eisenhältigem und daher gefärbtem Thon, und ihre Glasur entweder durch Kochsalz oder Bleioxyd*), unter Zusatz eines färbenden Metalloxydes hergestellt. Zur Fabrikation der hessischen Schmelztiegel wird ein Gemenge von Thon mit Quarz, der Passauer Tiegel, von Thon mit Graphit verwendet.

Eine sehr wichtige Anwendung des Kaolins besteht in seiner Verarbeitung zu Ultramarin. Dieser prächtige blaue Mineralfarbstoff findet sich in der Natur als Lasurstein in schön blauen Massen vom specifischen Gewichte 2·7—2·9. Bevor man die künstliche Darstellung des Ultramarins kannte, wurden schlechtere Stücke des Lasursteines geglüht, mit Wasser abgeschreckt und fein zermahlen, geschlemmt und, durch Essigsäure von beigemengtem Calciumcarbonat gereinigt, in den Handel gebracht. Die besseren Stücke wurden als Halbedelsteine verwendet. Der Lasurstein besteht beiläufig aus 45 Procent SiO_2, 32 Procent Al_2O_3, 9 Procent Na_2O, 9 Procent SO_3, 1 Procent S, 3·5 Procent CaO, 0·4 Procent Cl, 0·12 Procent H_2O. Die künstliche Darstellung des Ultramarins, zuerst von Gmelin im Jahre 1822, im größeren Maßstabe von Guignet 1828 durchgeführt, bildet jetzt einen wichtigen Industriezweig.

Das sogenannte Nürnberger Verfahren der Ultramarinfabrikation zerfällt in zwei Abschnitte: 1. Herstellung des grünen Ultramarins, 2. Ueberführung desselben in blaues Ultramin.

1. Herstellung des Ultramaringrüns. Ein inniges Gemenge von 100 Theilen besten wasserfreien Kaolins, 41 Theilen calcinirten Natriumsulfats, 41 Theilen calcinirter Soda, 17 Theilen Kohle und 13 Theilen Schwefel wird, in Chamottetiegeln eingestampft, in Oefen, deren Construction der der Porzellanöfen gleicht, bis auf helle Rothglut oder beginnende Weißglut, bei möglichstem Luftabschluß 7 bis 10 Stunden erhitzt. Das Product, durch Wasser von löslichen Substanzen befreit, wird nun bis zur äußersten Feinheit gemahlen, nochmals gewaschen und getrocknet. So kommt es entweder als grünes Ultramarin in den Handel, oder wird auf blaues Ultramarin weiter verarbeitet. Als grüne Farbe steht es jedoch den kupferhältigen Farbstoffen, sowie dem Chromgrün nach. Gegenüber dem ersteren besitzt es bloß den Vorzug der Unschädlichkeit, gegenüber dem letzteren den der Billigkeit.

2. Das Blaubrennen besteht in einem Röstproceß, dem das grüne Ultramarin, bei Gegenwart von Schwefel und Zutritt von Luft, unter Einhaltung einer mäßig hohen Temperatur, unterworfen wird. Dabei wird ein Theil des Natriums des grünen Ultramarins in Natriumsulfat übergeführt.

*) Bleihältige Glasuren sind gesundheitsschädlich.

Das Rösten mit Schwefel wird mehrmal wiederholt so lange, bis eine Probe in Reinheit und Intensität der blauen Farbe allen Anforderungen entspricht. Das blaugebrannte Ultramarin wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und durch feine Siebe geschlagen. Die helleren Nuancen werden durch Zusatz von weißgefärbten Substanzen erzeugt.

Außer der Nürnberger Methode ist namentlich in Frankreich, Belgien, Hessen und der Rheinpfalz das Soda-Ultramarinverfahren in Gebrauch. Der Ultramarinsatz enthält hier auf 100 Theile Kaolin, 100 Theile Soda, 12 Theile Kohle, 60 Theile Schwefel. Es bildet sich zunächst weißes Ultramarin, hierauf grünes aber sehr leicht oxydirbares, welches beim Erkalten des Ofens infolge des unvermeidlichen Luftzutrittes größtentheils blau wird. Das freiwillig partiell gebläute Product wird in der gewöhnlichen Weise blau gebrannt und fertig gestellt. Vom Nürnberger Ultramarin unterscheidet sich das Soda-Ultramarin durch dunklere Färbung und größeren Farbenreichthum.

Die Zusammensetzung des künstlichen Ultramarins gleicht der des natürlichen.

Durch Erhitzen von blauem Ultramarin bei Luftzutritt mit Säuren oder solchen Salzen, welche in der Hitze Säure als Zersetzungsproduct liefern, entsteht vorerst violettes und weiterhin rothes Ultramarin, welche beiden Farbstoffe erst seit 1873, hauptsächlich in Nürnberg fabricirt werden.

Die anderen Metalle der Aluminiumgruppe, das Indium und Gallium, sowie die Metalle der Cergruppe, Cer, Didym, Lanthan, Yttrium, Erbium, Scandium, Thulium, Ytterbium, sowie die noch ziemlich zweifelhaften Elemente Mosandrium, Philipium u. s. w., können, da sie kein praktisches Interesse darbieten, hier füglich übergangen werden. Sie kommen so selten vor, und ihre reinen Verbindungen sind so schwierig darzustellen, daß sogar von den Berufschemikern nur wenige dieselben in Händen gehabt haben. Um so wichtiger sind die Metalle der Eisen- oder Mangangruppe, vor allem das Eisen selbst.

Metalle der Eisengruppe.

Eisen.

Atomgewicht = 56, Moleculargewicht und Molecularformel unbekannt, Wertigkeit = 4, Symbol: Fe.

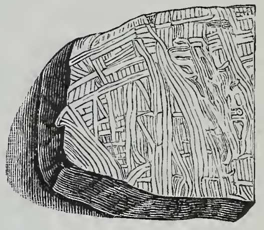
Dieses wichtigste aller Metalle findet sich in gediegenem Zustande nur selten und ausschließlich in einer gewissen Classe von auf die Erde gelangten Meteoren — als Meteoreisen — vor; sehr häufig findet es sich jedoch in Form seiner Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel, und in Form salzartiger Körper im Mineralreiche. Das Meteoreisen ist stets, oft bis zu 10 Procent, nickelhältig. Auf geschliffenen Flächen desselben erzeugen verdünnte Säuren eigenthümliche, aus geraden Linien zusammengesetzte Aetzfiguren die so-

genannten Widmannstätten'schen Figuren, die auf eine großkrystallinische Structur derselben hindeuten. In Figur 188 sehen wir ein so präparirtes Meteoreisen dargestellt. Eines der größten Meteoreisen, das bei Chaco-Gualamba in Peru gefundene, ist beiläufig 16.000 Kilogramm; das von der schwedischen Nordpolexpedition bei Ovifak auf der Insel Disko bei Grönland mit noch 14 anderen Blöcken vorgefundene 21.000 Kilogramm schwer.

Eisenerze, welche zur Darstellung des Metalls im Großen verwendet werden, sind: das Rotheisenerz, $Fe_2 O_3$, der Magneteisenstein oder Magnetit, $Fe_3 O_4$, das Brauneisenerz, $Fe_4 O_3 (OH)_6$, der Spatheisenstein, $Fe CO_3$, der Eisenkies oder Pyrit, $Fe S_2$, der Magnetkies, $Fe_7 S_8$, Mispickel oder Arsenkies, $Fe As_2 S_2$ und der Kupferkies, $Cu Fe S_2$.

Außer diesen wichtigsten Vorkommensarten ist das Vorhandensein von Eisen in Form des Oxydes und in Form vieler Silicate in den meisten Gesteinsarten zu erwähnen. Von großer Bedeutung für den Lebensproceß ist unzweifelhaft das Eisen, welches in Form noch nicht genügend bekannter organischer Verbindungen in den Chlorophyllkörnern der grünen Pflanzen sowie in den rothen Blutkörperchen des Blutes enthalten ist.

Fig. 188.



Das metallische Eisen besitzt selbst in reinstem Zustande, in welchem es durch Erhitzen von Eisenoxyd oder durch Glühen von Eisenchlorür im Wasserstoffstrome im Kleinen gewonnen werden kann, je nach dem Grade der Vertheilung und der Temperatur, die bei seiner Darstellung eingehalten wurde, verschiedene Eigenschaften. Der Proceß

$$Fe_2 O_3 + 3 H_2 = 2 Fe + 3 H_2 O$$

liefert, bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführt, das Eisen als schwarzes Pulver, welches, auch in kaltem Zustande an die Luft gebracht, sich von selbst entzündet und zu Eisenoxyduloxyd, $Fe_3 O_4$, verglimmt — pyrophorisches Eisen. Wird die Reduction bei höherer Temperatur ausgeführt, so ist das Eisen grauweiß und nicht pyrophorisch. Das durch Reduction von Eisenchlorür mit Wasserstoff gewonnene Metall hat die Form mikroskopisch kleiner, glänzender Octaëder oder Würfel. Durch heftiges Glühen von reinem Eisenoxyd in Wasserstoff erhält man ein schwammiges Eisen, welches zusammengepreßt, im Kalktiegel mit dem Knallgasgebläse geschmolzen, ein compactes Metall liefert, welches silberweiß und sehr politurfähig ist. Sein specifisches Gewicht ist 7·84. Von den dehnbaren Metallen ist es das härteste, aber immerhin so weich, daß man es mit einem Stahlmesser schneiden kann. Es besitzt einen hohen Grad von Zähigkeit und ist sehr schwer schmelzbar. Im rothglühenden Zustande ist es weich und läßt sich schweißen. Ueber Weißglut erhitzt, zerbröckelt es unter dem Hammer. Bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens kann das Eisen verflüchtigt werden. An trockener Luft vollkommen haltbar, rostet es bekanntlich in feuchter und namentlich säure-

hältiger Atmosphäre, das heißt es überzieht sich mit einer braunen Schichte eines wasserhältigen Eisenoxydes. Setzt man es hingegen bei einer Temperatur von 650° der Wirkung des Wasserdampfes aus, so überzieht es sich mit einer dünnen festhaftenden Schichte von Eisenoxyduloxyd, $Fe_3 O_4$, welche das Metall nun vor weiterem Rosten schützt (inoxydirtes Eisen). In den meisten verdünnten Säuren und auch in kalter verdünnter Salpetersäure löst es sich zu den entsprechenden Ferrosalzen in heißer verdünnter Salpetersäure hingegen zu Ferrinitrat.*) In concentrirter Salpetersäure löst es sich nicht. Wäscht man es dann mit Wasser ab und taucht es in eine Kupfersalzlösung, so schlägt sich auf seiner Oberfläche nicht wie bei gewöhnlichem Eisen metallisches Kupfer nieder, das Eisen ist »passiv« geworden. Den Grund dieser Erscheinung sucht man in der Bildung einer dünnen Schichte unlöslichen Eisenoxyduloxydes, welches unter der Einwirkung der Salpetersäure entstanden, das Eisen wie ein Firniß überzieht. Wird das Metall, so lange es in der Salpetersäure verweilt, innerhalb der Flüssigkeit mit Kupfer in Berührung gebracht, so verschwindet die Passivität und das Eisen löst sich unter stürmischer Entwicklung von Stickoxyden auf. Durch die Berührung der beiden Metalle, stellt man sich vor, ist ein galvanisches Element gebildet worden, in welchem das Eisen sich negativ verhält, das heißt an seiner Oberfläche Wasserstoff ausscheidet, der die Reduction des Eisenoxyduloxydes zu Metall bewirkt, wodurch das Eisen seinen Schutz verliert und aufhört passiv zu sein. Das Eisen verbindet sich sehr leicht sowohl mit den Elementen der Schwefel- als auch der Halogengruppe, mit jenen beim Erhitzen, mit diesen schon bei gewöhnlicher Temperatur. In Berührung mit Silicium oder Kohlenstoff erhitzt, nimmt es diese Elemente theils mechanisch auf, theils verbindet es sich mit ihnen chemisch und verändert seine Eigenschaften entsprechend der aufgenommenen Menge Kohle und Silicium mehr oder weniger. Die in den Gewerben gebrauchten Eisen- und Stahlsorten enthalten sämmtlich sowohl Kohle als auch Silicium. Es hängt von der Art der hüttenmännischen Bearbeitung des Eisens ab, wie viel sie davon enthalten, und in welcher Weise dadurch die Härte, Zähigkeit, Schweißbarkeit, Schmelzbarkeit und Structur des Eisens modificirt wird.

Wir wollen uns nun der Verhüttung der Eisenerze zuwenden.

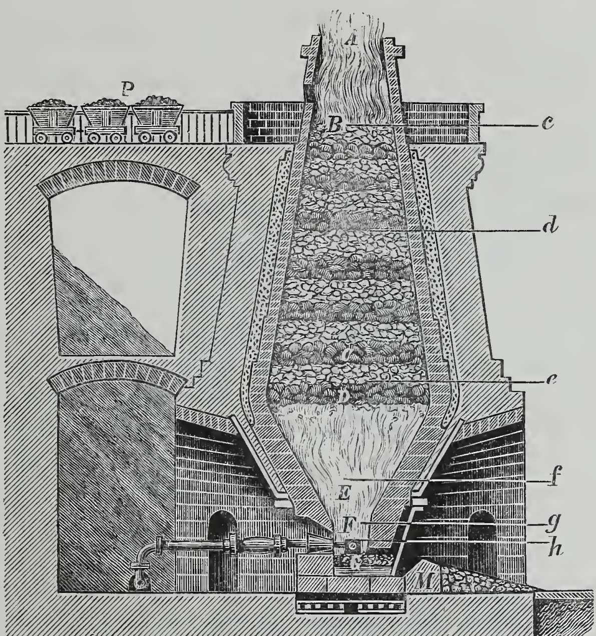
Die oxydischen Erze können, falls sie vollkommen frei von Schwefel sind, ohneweiters, die schwefelhältigen Eisenerze aber erst nach vorausgegangener Röstung verarbeitet werden. Die Röstung hat den Zweck, den Schwefel zu Schwefeldioxyd zu verbrennen, welches, wie wir wissen, bei der Herstellung der Schwefelsäure verwertet wird. Die Kiesabbrände der Schwefelsäurefabriken werden genau in derselben Weise verarbeitet wie die oxydischen Eisenerze. Der chemische Proceß der Eisengewinnung ist im Grunde genommen seit uralten Zeiten derselbe geblieben: Reduction der Sauerstoffverbin-

*) Unter Ferrosalzen versteht man Eisensalze vom Typus $Fe_2 Cl_4$, unter Ferrisalzen solche vom Typus $Fe_2 Cl_6$.

dungen des Eisens durch die Kohle oder Kohlenoxyd. Nur die Behelfe haben sich geändert. Statt der primitiven Oefen und Gebläse, wie sie noch in den vorgeschichtlichen Zeiten verwendet wurden und bei den Wilden Inner-Afrikas noch jetzt in Gebrauch stehen, bedienen wir uns hierzu in Form des Hochofens einer außerordentlich vervollkommneten und mitunter in kolossalem Maßstabe angelegten Einrichtung.

Figur 189 führt den Durchschnitt eines Hochofens vor; er muß auf abhängigem Terrain erbaut vorgestellt werden. Der innere Raum desselben

Fig. 189.



hat beiläufig die Form eines doppelten Kegelstutzes, dessen schmale Basis nach oben und unten gekehrt ist. Das Mauerwerk, welches diesen Hohlraum zunächst begrenzt, ist aus Chamotteziegeln ausgeführt; es ist der »Kernschacht« oder die Seele des Hochofens. Die Mauer des Kernschachtes wird von einer zweiten aus gewöhnlichen Ziegeln aufgeführten umgeben, welche als »Rauhschacht« bezeichnet wird. An diesen schließt sich das äußere Mauerwerk oder die Rauhmauer. Die obere Oeffnung des Ofens A, durch welche die Beschickung desselben abwechselnd mit Kohle, Erz und Zuschlag erfolgt, die »Gicht«, ist in der Zeichnung offen dargestellt; meist aber wird sie, außer zur Zeit der Beschickung, verschlossen gehalten und die

heißen Hochofengase abgeleitet, um zur Erwärmung des »Windes«, das ist der Luft, die dem Ofen unten vermittelst der in der Zeichnung ersichtlichen Röhrenleitung zugeführt wird, auf etwa 600° C. zu dienen. Die beiden konischen Röhren, welche das Mauerwerk des Ofens durchsetzen, werden die »Formen« und die Mundstücke dieser Röhren auf der Innenseite der Mauer die »Düsen« genannt. Der Raum von B bis C wird als »Schacht«, von D bis E als »Rast«, und von B bis D, wo der Schacht den größten Durchmesser hat, als »Kohlensack« oder »Bauch« bezeichnet. Unterhalb der Rast verengt sich der Schacht zum »Gestelle« F, dessen unterer Theil G, wo das Eisen, von der geschmolzenen leichteren Schlacke bedeckt, sich in flüssigem Zustande ansammelt, der »Herd« ist. Zur Gicht führt die »Gichtbrücke« P, auf welcher in kleinen Karren, den »Hunden«, die Hochofenbeschickung zugeführt wird. Die vorderseitige Verlängerung des Herdes, durch den »Wallstein« M begrenzt, ist der »Vorherd«. Der Wallstein läßt auf der einen Seite zwischen sich und der Wand eine Oeffnung, welche, sonst mit Lehm verstopft, nur beim Ablassen des geschmolzenen Eisens und der Schlacke freigemacht wird.

Der Hochofenbetrieb beginnt mit dem »Anheizen«, indem man auf dem Boden Holz entzündet und darauf das Brennmaterial, früher ausschließlich Holzkohle, jetzt meist Coaks, bringt, bis schließlich der ganze Ofen mit glühender Kohle gefüllt ist. Zur selben Zeit ist auch das Gebläse in Betrieb gesetzt worden. Von da ab trägt man schichtenweise abwechselnd mit Zuschlag gemischtes Erz und Kohle ein. In dem Maße, als die Kohle verbrennt, Erz und Zuschlag sich verflüssigen, sinken die Schichten allmählich nieder. Das Siliciumdioxyd des Zuschlages schmilzt mit dem darin enthaltenen Calcium- und Aluminiumoxyd zu einem Glase zusammen, der sogenannten Schlacke, die durch ihren Gehalt an Eisensilicat dunkel gefärbt ist. Das bereits vor dem Schmelzen der Schlacke entstandene halbflüssige Eisen verbindet sich mit der Kohle zu Kohlenstoffeisen, wodurch es leichtflüssiger wird und vollends schmilzt. Dieses geschmolzene Roheisen sammelt sich, von den geschmolzenen Schlacken, die man über den Wallstein abfließen läßt, bedeckt, am Boden des Gestelles an. Hat das geschmolzene Eisen die Höhe des Wallsteines erreicht, so wird es nach Einstoßen des Lehmpfropfes der »Abstichöffnung« — gewöhnlich alle 12 Stunden — abgelassen (»abgestochen«) und durch einen schon vorher in dem Sande vor dem Ofen gemachten Ablaßgraben nach den Gußformen geleitet. Während des Ablassens ruht das Gebläse. Die Schlacke soll dazu dienen, das geschmolzene Eisen vor der oxydirenden Wirkung der Gebläseluft zu schützen. Sie muß die richtige Schmelzbarkeit besitzen, um sich nicht zu früh und auch nicht zu spät zu verflüssigen. Dies wird erreicht, indem man, um ihn schwerer schmelzbar zu machen, dem Zuschlage kieselsäurereiches Material, um ihn leichter schmelzbar zu machen, Kalk zusetzt. Das erstarrte Roh- oder Gußeisen erhält man in Form von Mulden, »Flossen«, oder in Form von Barren, »Gänze«. Der

Hochofenproceß, »die Hüttenreise«, dauert continuirlich so lange, als der Ofen aushält, etwa 7, in besonders günstigen Fällen 12—15 Jahre.

In verschiedenen Regionen des Hochofens vollziehen sich, allmählich in einander übergehend, verschiedene Vorgänge; nach diesen kann man fünf Zonen unterscheiden. 1. Die Vorwärmzone c bis d; 2. die Reductionszone d bis e, Temperatur 400° C.; 3. die Kohlungszone e bis f, Temperatur 1000—1200°; 4. die Schmelzzone f bis g, Temperatur 1600—1800° und 5. die Verbrennungszone g bis h, 2000—2650°.

In der Verbrennungszone, der heißesten von allen, trifft Kohle mit einem Ueberschusse von heißem Luftsauerstoffe zusammen, entsteht Kohlendioxyd. Hier fließt das in der Schmelzzone verflüssigte, mit Kohlenstoff gesättigte Eisen, von geschmolzener Schlacke umhüllt und vor Verbrennung geschützt, in den Herd durch. In den höher gelegenen Schichten trifft das Kohlendioxyd mit glühender Kohle zusammen und wird zu Kohlenoxyd reducirt. Dieses bewirkt die Reduction der Eisenoxyde, indem es ihnen Sauerstoff entzieht und selbst wieder zum größten Theile in Kohlendioxyd zurückverwandelt wird, um schließlich mit dem Stickstoff der eingeblasenen Luft und anderen gasfömigen Producten des Processes durch die Gicht zu entweichen. Das Eisen ist unmittelbar nach seiner Entstehung aus den Oxyden, weil kohlenstoffarm, sehr schwer schmelzbar. Es ist an dieser Stelle des Ofens, der Reductionszone, nichts anderes als Schmiedeeisen. Indem es in noch ungeschmolzener Form, allmählich tiefer sinkend, die Kohlungszone passirt, nimmt es Kohlenstoff auf, sich dabei in stahlartiges Eisen umwandelnd, welches in gesintertem Zustande in die Schmelzzone gelangt und, sich hier mit Kohlenstoff sättigend, in Gußeisen übergeführt wird.

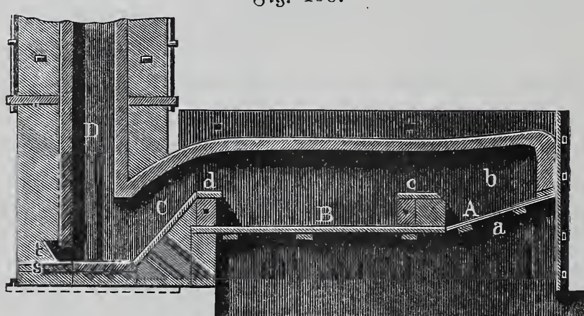
Das Gußeisen enthält bis zu 6 Procent Kohlenstoff und zwar zum Theile innerhalb des erstarrten Metalles in krystallinischen Graphitblättchen ausgeschieden, zum Theile aber mit dem Eisen zu Kohlenstoffeisen chemisch verbunden. Je nachdem der chemisch gebundene Kohlenstoff überwiegt oder der Graphit, ist das Gußeisen silberweiß, hart, spröde und von blätterig krystallinischem Gefüge, oder auf dem Bruche grau und körnig-krystallinisch. Das erste wird Weiß-, das zweite Graueisen genannt. Weißes Gußeisen entsteht bei raschem, graues bei langsamem Erkalten des Gusses. Graueisen hinterläßt beim Auflösen in verdünnter Salzsäure den Graphit als schwarzes Pulver. Der chemisch gebundene Theil des Kohlenstoffes im Grau- und Weißeisen entweicht dabei in Form von leichtflüchtigen, übelriechenden Kohlenwasserstoffen. Außer Kohlenstoff enthält das Roheisen auch kleine Mengen von Schwefel und Phosphor und durch Reduction aus der Schlacke entstandenen Siliciums und endlich jene Schwermetalle, welche als Begleiter des Eisens in seinen Erzen vorhanden waren.

Die Verunreinigung des Roheisens mit Schwefel, Phosphor und Silicium darf eine gewisse Grenze nicht überschreiten, falls das Eisen noch für seine Weiterverarbeitung zu Stahl und Schmiedeeisen tauglich bleiben soll.

Schmiedeeisen (Stabeisen), welches auch nur sehr kleine Mengen Schwefel enthält, zerbröckelt, wenn es in rothglühendem Zustande gehämmert wird, es ist »rothbrüchig«. Ein Gehalt von etwa 1/2 Procent Phosphor würde das Stabeisen beim Biegen in der Kälte brechen lassen, es wäre »kaltbrüchig«. Silicium beeinflußt die Eigenschaften des Eisens in ähnlicher Weise wie Kohlenstoff. Ein Gehalt von mehr als 0·4 Procent macht es jedoch mürbe oder »faulbrüchig«.

Zu Gießereizwecken kann nur das graue Roheisen verwendet werden, da nur dieses, während des Erstarrens sich ausdehnend, alle Feinheiten der Formen wiedergibt. Spiegeleisen oder weißes Roheisen würde beim Gusse keine scharfen Kanten und überdies nach einwärts gewölbte (concave) Flächen liefern. Da das Roheisen spröde ist, sich nicht schweißen läßt und auch nicht, weil es in glühendem Zustande unter dem Hammer auseinanderfließt, geschmiedet werden kann, müssen seine Eigenschaften durch Verminderung

Fig. 190.



seines Kohlenstoffgehaltes bis auf weniger als 0·9 Procent modificirt werden, um es für Schmiedearbeiten brauchbar zu machen.

Die Umwandlung des Roheisens in Schmiedeeisen erfolgt entweder durch den »Frischproceß« oder durch den »Puddelproceß«. Die Frischarbeit besteht darin, daß auf einem offenen Herde geschmolzenes Eisen der Wirkung von Gebläseluft ausgesetzt wird, wodurch Eisenoxydul-oxyd entsteht, welches seinerseits den Kohlenstoff des Eisens zu Kohlendioxyd verbrennt, selbst aber wieder zu Metall reducirt wird. Das Puddeln besteht darin, daß man Roheisen in einen Flammenofen zusammen mit Eisenhammerschlag ($Fe_3 O_4$) und eisenreicher Schlacke bis zur Weißglut erhitzt und es durch Umrühren*) mit eisernen Krücken mit diesen sauerstoffhältigen Materialien in innige Berührung bringt, wodurch in derselben Weise, wie vorhin die Verbrennung des Kohlenstoffes und des Siliciums erzielt wird. Wenn das Eisen bei dem einen oder dem anderen Processe genügend schwer schmelzbar und zäh geworden ist, wird es in noch glühendem Zustande aus dem Ofen gezogen und unter dem Hammer oder in Walzwerken zu Stab-

*) puddling, englisch, rühren.

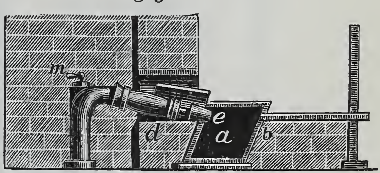
eisen geformt oder auch zu Blech gestreckt. Dem Frischen geht bei schwefelreichen Eisensorten eine vorbereitende Operation voraus, das »Feinen« des Eisens, durch welches, indem ein Luftstrom über geschmolzenes Roheisen geblasen wird, der Schwefel verbrannt, ein Theil des Eisens und der allergrößte Theil des Siliciums zusammen zu Eisensilicat oxydirt werden, welches bei der Temperatur des Feineisenfeuers zur sogenannten Rohschlacke schmilzt.

In Figur 190 sehen wir den Verticallängsschnitt eines Puddelofens mit dem Steinkohlenverbrennungsraum A, der Feuerbrücke c, über welches die Flamme nach dem Herde B schlägt, der Fuchsbrücke d, dem Fuchs (Zugschlot) C und der Esse D.

In Figur 191 ist ein Frischherd im verticalen Querschnitte dargestellt mit der Herdgrube a, die früher in den natürlichen Grund eingestampft und mit Schlacken ausgekleidet war, jetzt aber von Steinplatten oder hohlen, mit Wasser gekühlten Eisenplatten begrenzt wird; e ist die Düse des Gebläses.

Das so bereitete Stabeisen enthält meist weniger als 0·5 Procent Kohlenstoff, und zwar bloß chemisch gebunden; sein specifisches Gewicht beträgt 7·8, und es schmilzt bei heller Weißglut. Es läßt sich zu sehr dünnen Drähten ausziehen, da es außerordentlich zähe ist. Seine faserige Structur, die es erst durch das Strecken und Walzen erhält, bewirkt, daß es beim Biegen nicht bricht. Bricht Schmiedeeisen, was nach dem Gesagten nicht leicht ist, dennoch, so erscheint der Bruch sehnig und nicht wie beim Gußeisen körnig. Axen an Wagen und Maschinen können nur aus Schmiedeeisen oder Stahl gefertigt werden, da Gußeisen infolge der Erschütterung, denen sie fortwährend ausgesetzt sind, unfehlbar brechen würden. Zwar kommen auch Brüche von schmiedeeisernen Axen vor, aber immer erst dann, wenn ihre faserige Structur, bei langjährigem Gebrauche infolge der fortwährend sich wiederholenden Erschütterungen beim Fahren, sich in eine körnig-krystallinische umgewandelt hat. Schmiedeeisen ist endlich in hohem Grade schweißbar. Glühende Stücke desselben vereinigen sich durch Hämmern oder durch Druck vollständig mit einander.

Fig. 191.



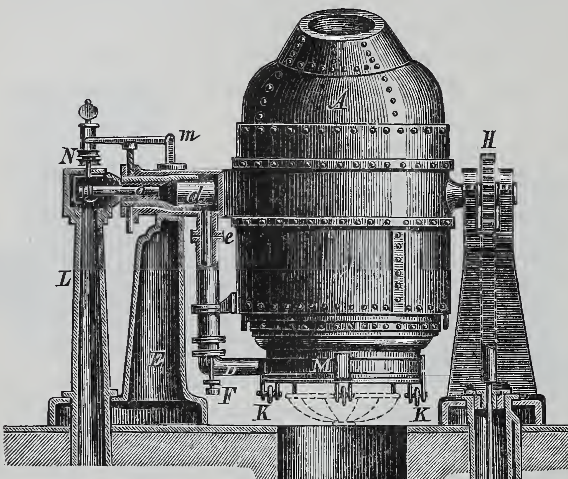
Der Stahl steht in seinem Kohlenstoffgehalte zwischen Roheisen und Schmiedeeisen, er enthält von 0·5 bis im Maximum 2 Procent Kohlenstoff. Dementsprechend kann er aus Schmiedeeisen durch Zuführung von Kohlenstoff oder aus Roheisen durch Entziehung dieses Bestandtheiles gewonnen werden. Durch Entkohlung von Roheisen wird der »Frischstahl« und der »Bessemer-Stahl« gewonnen, durch Kohlung des Schmiedeeisens erhält man den »Cementstahl«.

Je nach seiner Darstellung wird der Frischstahl als »Herdfrischstahl« oder als »Flammenofenfrischstahl« (Puddelfrischstahl) bezeichnet. Das Stahl-

frischen unterscheidet sich vom Eisenfrischen dadurch, daß das Garwerden des Roheisens hier vor oder über dem Winde bewirkt wird, dort aber durch Behandeln des Roheisens unter dem Winde erfolgt. Dadurch soll bewirkt werden, daß der Kohlenstoff beim Stahlfrischen nur allmählich verbrennt und der Proceß im richtigen Momente durch den Arbeiter unterbrochen werden kann. Das Stahlpuddeln unterscheidet sich nicht wesentlich vom Eisenpuddeln. Soll durch den Puddlingsproceß Stahl gewonnen werden, so wird es eben zu einer Zeit unterbrochen, wo der Kohlenstoffgehalt noch nicht auf das Minimum herabgesunken ist.

Der Bessemer-Proceß, im Jahre 1856 von J. Bessemer in Shefield erfunden, hat auf dem Gebiete der Stahlindustrie eine vollständige

Fig. 192.



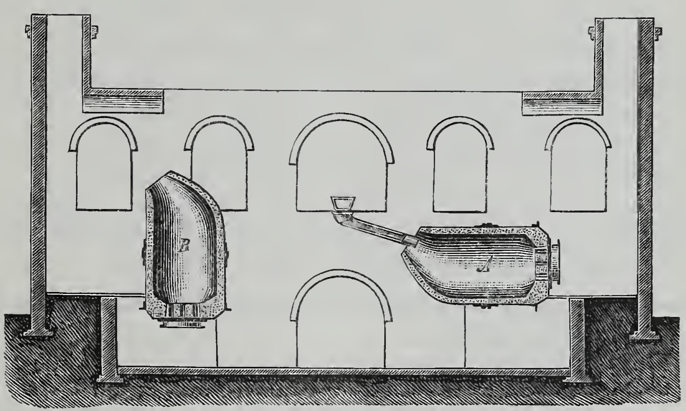
Umwälzung herbeigeführt. Vermittelst dieses Processes können große Mengen von Roheisen in wenigen Minuten in Stahl umgewandelt werden. Dieses Verfahren besteht im Durchpressen von Gebläseluft durch Roheisen, welches, aus dem Hochofen abgelassen, sich in einem eisernen, birnenförmigen Gefäße, innen mit Chamotte ausgekleidet, befindet.

In Figur 192 wird die Construction einer solchen Bessemer-Birne (Converter), die, um den gargewordenen Stahl ausgießen zu können, vermittelst einer hydraulischen Vorrichtung umgekippt werden kann, veranschaulicht. A ist der Converter, in zwei horizontalen Zapfen hängend und um dieses vermittelst eines Zahnrades H, in welches eine von dem Kolben einer hydraulischen Presse bewegte Zahnstange eingreift, drehbar. M ist ein Windkasten, durch hydraulische Pressung an die Birne angedrückt und durch 50 bis 85 Düsen mit dem Innenraume des Converters communicirend. Vermittelst der Düsen und der Windleitungsröhren L, o, e D, welche der-

art mit einander verbunden sind, daß die Drehung der Birne nicht verhindert wird, wird dem Windkasten gepreßte Gebläseluft zugeführt und durch das geschmolzene Eisen hindurchgetrieben. Der Bessemer-Proceß beginnt mit dem Anwärmen des Converters, Einlassen des Eisens in den horizontal gestellten Apparat (Stellung A, Fig. 193), Aufrichtung desselben in die Stellung B und Anlassen des Windes. Der Bessemer-Proceß spielt sich nun in vier Perioden ab:

1. Fein- oder Verschlackungsperiode, wesentlich in der Oxydation des Siliciums, Mangans und eines Theiles des Eisens, Uebergang des Graphits in chemisch gebundenen Kohlenstoff und Bildung einer eisen- und mangansilicathältigen Schlacke bestehend. Der Fortschritt des Processes wird nach der Beschaffenheit der beim Birnenhalse herausschlagenden Flammen, der Funken und des Auswurfes, sowie entnommener Eisenproben, beurtheilt.

Fig. 193.



Während der ersten vier Minuten zeigt sich überhaupt keine, in der fünften und sechsten Minute eine kleine zugespitzte, in der sechsten und achten eine unstäte Flamme mit Explosionen. Häufig wird jetzt diese Flamme mit dem Spectroskop beobachtet. Man sieht anfangs ein schwaches continuirliches Spectrum von Funken glühenden Metalles, dann blitzt zeitweilig die gelbe Natriumlinie auf, dann bleibt sie dauernd sichtbar, es treten die starken rothen Linien des Lithiums und die beiden Kaliumlinien hervor.

Mit den Explosionen tritt der Proceß in die 2. Phase, in die Eruptions- oder Kochperiode. Während dieser bildet sich aus dem Kohlenstoff auf Kosten des Sauerstoffes des Eisenoxyduloxydes Kohlenoxydgas, welches die geschmolzene Eisenmasse zum Aufwallen bringt. Das Spectroskop zeigt nun die charakteristischen Kohlenoxydlinien in Roth, Grün und Blau, von denen gegen Ende der zweiten Periode namentlich die grünen hervorstechen.

Während der nun folgenden 3. oder »Garfrischperiode« wird die Flamme weniger hell und klein und das Funkensprühen lebhafter, es verbrennt der rückständige Theil des Kohlenstoffes, gleichzeitig aber auch ein kleiner Theil des Eisens. Die Kohlenoxydlinien verschwinden aus dem Spectrum der Flamme, das Roheisen ist in Schmiedeeisen umgewandelt. Zur Ueberführung desselben in Stahl legt man die Birne wieder um, läßt durch den Hals manganreiches Spiegeleisen in einer Menge einfließen, wie sie der beabsichtigte Kohlenstoffgehalt des Stahles erfordert. Die Birne wird wieder aufgerichtet und behufs besserer Mischung für sehr kurze Zeit heißer Wind durchgepreßt.

Vom Zusatze des Spiegeleisens an rechnet man die 4. oder »Kohlungsperiode«. Am Ende derselben ist der Stahl fertig und wird durch entsprechende Neigung des Converters in die Gußformen abgelassen.

Welche Bedeutung dem Bessemer-Proceß in der Großindustrie zukommt und wie sehr dieselbe durch den materiellen Ertrag, der dem Erfinder aus den Eisenhütten zufloß, anerkannt wurde, erhellt daraus, daß ihm während des Jahres 1870 190.000 Mark pro Woche von den in England, Frankreich, Preußen, Oesterreich, Schweden zu dieser Zeit in Betrieb befindlichen 113 Converters als Tantièmen ausbezahlt wurden.

Der Bessemer-Stahl kann je nach dem Kohlenstoffgehalte, mit welchem man denselben darstellt, in verschiedenen Sorten erhalten werden.

Nachstehende kleine Tabelle gibt über den Kohlenstoffgehalt, die Härte und Verwendungsart der fünf üblichen Sorten Aufschluß.

Gehalt an Kohlenstoff	Härte und gleichzeitig Bezeichnung der Sorte	Verwendungsart
0·25—0·35	Extraweich	Waffen, Kanonen, Kesselblech, Nieten, Saiten.
0·35—0·45	Weich	Maschinentheile, Axen, Schienen, Bandagen.
0·45—0·55	Halbweich oder Halbhart	Bandagen, Schienen, Kolbenstangen.
0·55—0·65	Hart	Federn, Schneidwerkzeuge, Feilen, Sägen, Bohrer.
0·65 und darüber	Sehr hart	Feine Federn, feine Werkzeuge, Spindeln.

Mit dem Bessemer-Proceß wird neuerer Zeit, wenn es sich um die Verarbeitung von phosphorhältigem Roheisen, aus dem man früher brauchbaren Stahl nicht zu erzeugen vermochte, handelt, der Thomas-Gilchrist-Proceß combinirt. Dieser bewirkt die Entphosphorung des Eisens, indem

durch das geschmolzene Roheisen heißer Wind gepreßt wird, in einem Converter mit basischem, d. h. kalk- und magnesiahältigem Futter. Der Phosphor verbrennt zu Phosphorpentoxyd, welches vom Kalk und von der Magnesia sofort zu den entsprechenden phosphorsauren Salzen gebunden wird. Diese sind unter den Umständen, wie sie bei der Operation obwalten, unveränderlich. Würde die Bindung des Phosphorpentoxydes durch diese Metalloxyde unterlassen, so würde es durch das glühende Eisen wieder zu Phosphor reducirt, der somit im Metalle verbliebe. Es wurde bereits früher (S. 230) der Verwendung des beim Thomas-Processe entstehenden Calciumphosphates zur Düngung gedacht.

Gewissermaßen nach einem entgegengesetzten Principe, nicht durch Entkohlung von Roheisen, sondern durch Kohlung von Schmiedeeisen wird der Cementstahl erzeugt. Das Stabeisen wird mit dazwischen geschichtetem Kohlepulver in luftdicht verschlossenen thönernen Kästen in Chargen von 300 bis 350 Centnern sechs Tage auf Rothglut erhitzt. Das Kohle- oder Cementirungspulver muß aus stickstoffhältigem Materiale, also aus allerhand thierischen Abfällen gewonnen sein. Es enthält den Stickstoff in Form von Verbindungen des Radicals Cyan, CN, mit Kalium oder Calcium. Man ist der Ansicht, daß nur durch Vermittelung des Cyans, welches als Kohlenstoffüberträger wirkt, der Kohlungsproceß möglich sei. Der Cementstahl ist, sowie er aus den Cementirungsöfen kommt, zu ungleichförmig, um weiter verarbeitet werden zu können. Die äußeren Schichten sind kohlenstoffreicher als die inneren. Er wird daher durch das »Gerben« oder Raffiniren homogen gemacht. Zu diesem Behufe werden die Cementstahlstäbe zu dünnen flachen Lamellen ausgereckt, diese noch rothglühend durch kaltes Wasser abgeschreckt, mehrere davon zu einer Garbe zusammengelegt und im weißglühenden Zustande gehämmert oder gewalzt. Man pflegt wohl auch, und in neuerer Zeit sogar häufiger, den Cementstahl durch Umschmelzen zu raffiniren.

Gußstahl ist umgeschmolzener Frisch-, Bessemer- oder Cementstahl, welchem man durch passendes Mischen (Gattiren) von Stahl- und Eisensorten verschiedenen Kohlenstoffgehaltes jeden erwünschten Kohlungsgrad und die ihm entsprechenden Eigenschaften ertheilt. Das Schmelzen findet ohne Gebläse in Tiegeln, vermittelst Coaksfeuer oder Siemens'scher Regeneratoren statt. Der geschmolzene Stahl wird in Barrenformen gegossen, die Stahlbarren wieder zum Glühen erhitzt und gehämmert oder gewalzt (raffinirter Gußstahl). Die Gußstahlfabrikation wird in kolossalem Maßstabe in den weltbekannten Krupp'schen Werken in Essen betrieben. Außer zu den schon beim Bessemerstahl genannten Verwendungen dient er auch zur Herstellung von Werkzeugen, von denen eine besonders dauerhafte Schneide und große Härte beansprucht wird.

Schmiedeeisen kann auch oberflächlich gestählt werden, wenn man einen daraus gefertigten Gegenstand nach Reinigung der Oberfläche mittelst Schmirgel mit Cementpulver in einem Windofen ohne Gebläse glüht, oder

noch rascher, indem man ihn in glühendem Zustande mit Blutlaugensalz bestreut. *)

Die Härte des Stahls wird durch Ablöschen in glühendem Zustande derart gesteigert, daß er Glas ritzt und der Feile widersteht.

Dem Härten entgegengesetzt wirkt das Anlassen oder Nachlassen des Stahls vermittelst Erhitzens und allmählichen Abkühlens. Die blanke Stahlfläche überzieht sich beim Anlassen mit einer Schichte oxydirten Metalles, die im allgemeinen außerordentlich dünn, an Stärke zunimmt, je höher man den Stahl erhitzt hat. Je nach ihrer Dicke besitzt diese Oxydschichte verschiedene Farben. Diese »Anlauffarben« dienen als Kennzeichen für die einzelnen gewünschten Hitzegrade. Von der Temperatur wiederum hängt es ab, wie viel der Stahl von seiner ursprünglichen Härte, aber auch Sprödigkeit verliert. Er wird um so weicher, je höher man ihn erhitzt hat. Die nachfolgende Tabelle enthält in der ersten Spalte die Temperaturen, in der zweiten die zugehörigen Anlauffarben, in der dritten jene Werkzeuge, für welche sich diese Farben und der ihnen entsprechende Grad von Weichheit erfahrungsgemäß als besonders zweckmäßig herausgestellt hat.

Temperatur	Anlauffarbe	Art der Werkzeuge
220	blaßgelb	Lanzetten, Eisenbearbeitungswerkzeuge, Grabstichel, Stempel, Zieheisen,
228	strohgelb	Rasirmesser,
232	morgenroth od. braungelb	Federmesser,
254	braun mit Purpurflecken	Scheeren und harte Meissel,
265	purpurfarbig	Aexte, Hobel, Messer, Holzbearbeitungswerkzeuge,
288	hellblau	Klingen, Federn,
292	Kaiserblumenblau	Dolche, Bohrer, Rappiere, feine Sägen,
316	schwarz-blau	Hand- und Lochsägen, Sensen, Sicheln und elastische Gegenstände im allgemeinen.

Die Anlauftemperaturen werden am sichersten durch Einlegen der Stahlgegenstände in passend erhitzte Bäder von Leinöl oder geschmolzenen leichtflüssigen Metalllegirungen erzeugt.

Außer den geschilderten Hauptverfahrungsarten zur Herstellung von Stahl dienen zur Erzeugung einzelner Stahlsorten noch eine große Zahl

*) Blutlaugensalz ist ein Kaliumeisendoppelcyanid der Zusammensetzung $Fe(CN)_6K_4$.

specieller Methoden, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Ihre theoretischen Grundlagen: Entziehung des Kohlenstoffes durch freien Sauerstoff (Luftsauerstoff) oder durch den gebundenen Sauerstoff oxydischer Zuschläge, wenn man vom Roheisen ausgeht, Zufuhr von Kohlenstoff in Form von Kohle oder kohlenstoffreichen Eisens, wenn man vom Stabeisen ausgeht, bleiben immer dieselben.

Wir wenden uns nun den Verbindungen des Eisens zu.

Eisenoxydul, FeO, ein schwarzes Pulver, beim Erhitzen an der Luft in Eisenoxyduloxyd und schließlich in Eisenoxyd übergehend, entsteht neben etwas metallischem Eisen beim Glühen von Eisenoxalat oder auch in der Rothglühhitze aus Eisenoxyd durch Reduction vermittelst eines Gemenges gleicher Raumtheile Kohlendioxyd und Kohlenoxyd.

Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4, ist im Eisenhammerschlag enthalten, jenem grauen Ueberzuge, der sich beim Glühen von Eisen an der Luft bildet, und findet sich in der Natur als Magneteisenstein.

Eisenoxyd, Fe_2O_3, natürlich als Eisenglanz, als Rotheisenstein oder Glaskopf vorkommend, wird künstlich als Nebenproduct bei der Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure durch Erhitzen von Eisenvitriol als Colcothar oder Caput mortuum oder auch durch Glühen von Eisenhydroxyd erhalten. Das künstlich dargestellte Eisenoxyd ist ein rothes Pulver, welches als Malerfarbe und unter dem Namen Polirroth zum Poliren verwendet wird. Geglühtes Eisenoxyd ist in Säuren fast unlöslich.

Diesen drei Oxyden entsprechen drei Hydroxyde: Das Eisenhydroxydul, $Fe(OH)_2$ (vielleicht richtiger $Fe_2(OH)_4$), durch Fällung von Eisenvitriol- oder Eisenchlorür-Lösung bei Luftabschluß durch Kalilauge als weißer flockiger Niederschlag zu erhalten:

$$Fe_2Cl_4 + 4\,KOH = Fe_2(OH)_4 + 4\,KCl;$$

das Eisenhydroxydulhydroxyd, $Fe_3(OH)_8$ (oder richtiger $Fe_4(OH)_{10}$), aus der vorhergehenden Verbindung durch Aufnahme von Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser als grünes Pulver sich bildend und bei weiterer Aufnahme von Sauerstoff in rothbraunes Eisenhydroxyd, $Fe_2(OH)_6$, übergehend:

$$2\,Fe_2(OH)_4 + H_2O + O = Fe_4(OH)_{10}$$
$$Fe_4(OH)_{10} + H_2O + O = 2\,Fe_2(OH)_6.$$

Eisenhydroxyd wird jedoch gewöhnlich durch Fällung von Eisenchlorid, Fe_2Cl_6, durch überschüssige Kalilauge als ein rostbrauner, flockiger Niederschlag gewonnen.

Die Eisensalze sind in zwei Reihen bekannt, als Ferrosalze, früher als Eisenoxydulsalze bezeichnet, und als Ferrisalze, früher Eisenoxydsalze genannt. Die ersteren entstehen durch Auflösen von Eisenoxydul, Eisenhydroxydul oder Ferrocarbonat, $FeCO_3$, in den betreffenden Säuren, falls sie

löslich sind, oder durch Fällung löslicher Ferrosalze vermittelst Lösungen von Alkalisalzen der betreffenden Säuren, falls sie unlöslich sind. Die löslichen Ferroverbindungen werden auch gebildet, wenn metallisches Eisen in den betreffenden verdünnten Säuren gelöst wird. Säuren, welche oxydirende Wirkung ausüben, wie z. B. Salpetersäure, müssen hierbei kalt angewendet werden. Sie entstehen endlich auch durch Reduction von Ferriverbindungen durch nascirenden Wasserstoff oder durch metallisches Eisen:

$$Fe_2\,Cl_6 + H_2 = Fe_2\,Cl_4 + 2\ H\,Cl$$

Eisenchlorid oder Ferrichlorid — Eisenchlorür oder Ferrochlorid

$$2\ Fe_2\,Cl_6 + 2\ Fe = 3\ Fe_2\,Cl_4.$$

Sämmtliche **Ferroverbindungen** lassen sich vom vierwertigen Doppelatom Eisen, $>Fe = Fe<$, ableiten, dessen vier freie Valenzen in ihnen, durch die äquivalente Zahl von Halogenatomen oder Säureresten gesättigt erscheinen.

Die Ferroverbindungen sind an dem blauen Niederschlage erkennbar, welchen sie mit rothem Blutlaugensalze, $Fe_2\,(CN)_{12}\,K_6$, in saurer oder in neutraler Lösung liefern, während Ferrisalze damit bloß eine klare braune Mischung geben. Die meisten Ferroverbindungen gehen an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in Ferriverbindungen über, und zwar in basische bei Abwesenheit freier Säure, in neutrale, wenn genügend viel freie Säure zugegen ist.

$$Fe_2\,(SO_4)_2 + H_2\,O + O = Fe_2\,(SO_4)_2\,(OH)_2$$

Eisenvitriol oder Ferrosulfat — basisches Ferrisulfat

$$Fe_2\,Cl_4 + 2\ H\,Cl + O = Fe_2\,Cl_6 + H_2\,O.$$

Die Ferrisalze leiten sich vom sechswertigen Doppelatom Eisen ab, $\equiv Fe - Fe \equiv$. Sie entstehen durch Auflösen von Eisenoxyd oder Eisenhydroxyd in den entsprechenden Säuren, durch Oxydation der Ferrosalze oder durch Fällung löslicher, nach diesen Methoden erhaltener Ferrisalze mit Lösungen der entsprechenden Alkalisalze. Während Ferroverbindungen im allgemeinen wenig, blaugrün oder hellgrün, gefärbt sind, sind die Ferrisalze meist braun. Sie liefern, was zu ihrer Erkennung dienen kann, mit gelbem Blutlaugensalz, $Fe_2\,(CN)_{12}\,K_8$, einen dunkelblauen Niederschlag (Berlinerblau), während Ferroverbindungen damit eine weiße Fällung liefern, die allerdings an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff rasch blau wird. Außerdem färben sich Ferrisalzlösungen in saurer Lösung auf Zusatz von Rhodankalium, K CN S, intensiv blutroth infolge der Bildung des Eisenrhodanids, $Fe_2\,(CNS)_6$. Von den Ferrosalzen seien beispielsweise Eisenchlorür, der Eisenvitriol und das Ferrocarbonat speciell angeführt.

Eisenchlorür, Fe_2Cl_4, wird in wasserfreiem Zustande durch Glühen von metallischem Eisen in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffgases in Form weißer, schwer sublimirbarer, in Regenbogenfarben schillernder, sich fettig anfühlender Blättchen gewonnen:

$$2 Fe + 4 HCl = Fe_2Cl_4 + 2 H_2.$$

Die Verbindung ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt daraus mit 8 Molecülen Krystallwasser in grünen Krystallen von der Farbe des Eisenvitriols. Die wasserhältige Verbindung kann auch durch Auflösen von metallischem Eisen in verdünnter Salzsäure erhalten werden.

Eisenvitriol, $Fe_2(SO_4)_2 + 14 H_2O$, wird durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure oder nach den anderen für die löslichen Ferrosalze angeführten Methoden dargestellt. Es entsteht außerdem, was bereits erwähnt wurde, durch freiwillige Oxydation von Pyrit, bei Gegenwart von Wasser unter gewöhnlicher Temperatur oder durch Rösten dieses Materials. Der ockerfarbige Ueberzug, welcher die grünen Eisenvitriolkrystalle des Handels umhüllt, besteht aus basischem Ferrisulfat, welches durch Oxydation aus dem Eisenvitriol entstanden ist. Weniger leicht oxydabel sind Doppelverbindungen des Eisenvitriols mit Alkalisulfaten, namentlich mit Ammoniumsulfat. Das Ammoniumferrosulfat, $Fe_2(SO_4)_2[(NH_4)_2SO_4]_2 + 12 H_2O$, ist als Mohr-sches Doppelsalz bekannt. Der Eisenvitriol wird in der Färberei zur Herstellung des Berlinerblaus, zur Bereitung der Indigküpe, der Galläpfeltinte, als Desinfectionsmittel, zur Conservirung des Holzes und zur Herstellung anderer Eisensalze verwendet.

Ferrocarbonat, $FeCO_3$ (oder $Fe_2(CO_3)_2$), in der Natur als Spatheisenstein und als Sphärosiderit vorkommend, wird künstlich durch Fällung einer Eisenvitriollösung vermittelst einer Sodalösung bei möglichstem Luftabschlusse als grünlichweißes, namentlich in feuchtem Zustande leicht oxydables Pulver erhalten. In kohlensäurehältigem Wasser löst es sich zu Ferrobicarbonat, $Fe_2(HCO_3)_4$, dem wirksamen Bestandtheile der Stahl- oder Eisenwässer. Solche Lösungen besitzen, wie Ferro- und Ferrisalzlösungen überhaupt, einen zusammenziehenden tintenartigen Geschmack. Eine Ferrobicarbonatlösung scheidet, der Luft ausgesetzt, ihr Eisen sehr bald vollständig als Eisenhydroxyd ab.

Eisenchlorid oder Ferrichlorid, Fe_2Cl_6, im wasserfreien Zustande dunkel irisirende sublimirbare Blättchen, ist durch Erhitzen von Eisen im trockenen Chlorstrome zu gewinnen. Die wässerige Lösung ist je nach der Concentration gelb bis braun und hinterläßt bei weit getriebenem Eindampfen braune zerfließliche Krystalle, $Fe_2Cl_6 + 12 H_2O$. Diese verwandeln sich beim Erhitzen nur zum Theile in wasserfreies Eisenchlorid, zu Theile hinterlassen sie Eisenoxyd, während gleichzeitig Salzsäure entweicht:

$$Fe_2Cl_6 + 3 H_2O = Fe_2O_3 + 6 HCl.$$

Die wässerige Eisenchloridlösung wird auch erhalten, wenn man in eine Auflösung von Eisenchlorür Chlor einleitet:

$$Fe_2Cl_4 + Cl_2 = Fe_2Cl_6,$$

oder wenn man metallisches Eisen in Königswasser auflöst. Eisenchlorid liefert mit den Alkalichloriden Doppelsalze vom Typus $Fe_2Cl_6 . 4KCl + 2H_2O$ in granatrothen Krystallen.

Ferrisulfat, $Fe(SO_4)_3$, in wasserfreiem Zustande eine weiße Salzmasse, in krystallwasserhältigem rothe zerfließliche Krystalle bildend, wird durch Oxydation einer die nöthige Menge Schwefelsäure enthaltenden Eisenvitriollösung vermittelst Salpetersäure in der Kochhitze gewonnen:

$$Fe_2(SO_4)_2 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O.$$

Die Salpetersäure wird infolge Sauerstoff- und Wasserverlustes zu Stickoxyd reducirt, welches anfangs mit dem noch vorhandenen Eisenvitriol eine dunkelbraun gefärbte Doppelverbindung gibt. In dem Maße, als der Eisenvitriol derselben der Oxydation anheimfällt, entweicht unter Aufschäumen das Stickoxyd und die Lösung nimmt eine schöne braunrothe Färbung an. Wie das Aluminiumsulfat ist auch das Ferrisulfat befähigt, mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle Alaune zu bilden, z. B. den Ammoniakeisenalaun

$$Fe_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 24H_2O,$$

amethystfarbige Octaëder.

Ferrinitrat, $Fe_2(NO_3)_6$, ist ein schwer krystallisirbares Salz, das als rothbraune Lösung, durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf metallisches Eisen in der Hitze gewonnen wird.

Ferriphosphat, $Fe_2(PO_4)_2$, wird beim Zusammenbringen einer Ferrisalzlösung mit phosphorsaurem Natrium als amorpher weißer Niederschlag erhalten. Ein natürlich vorkommendes Ferriphosphat gleicher Zusammensetzung, jedoch krystallwasserhältig, ist der Vivianit.

Von den Schwefelverbindungen des Eisens sind zwei bekannt: FeS, Einfachschwefeleisen und FeS_2, Zweifachschwefeleisen oder Schwefelkies. Das erstere wird durch Zusammenschmelzen des Metalles und Schwefel in den richtigen Mengenverhältnissen als leichtschmelzbare, metallglänzende, dunkle krystallinische Masse gewonnen. Die schwefelreichere Verbindung findet sich in der Natur in großen Mengen in messinggelben Krystallen des regulären Systems vor von solcher Härte, daß sie unter dem Stahle Funken geben. Zweifachschwefeleisen kann auch durch Zusammenschmelzen des Monosulfides mit Schwefel in den richtigen Mengenverhältnissen als gelbes Pulver dargestellt werden. Wird dabei jedoch zu stark oder zu lange erhitzt, so verliert die Verbindung allmählich Schwefel, um schließlich wieder Einfachschwefeleisen zurückzulassen. Nur das Eisensulfür, FeS, wird von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff angegriffen. Das Eisendisulfid ist diesen Säuren gegenüber widerstandsfähig.

Außer dem Schwefelkies findet sich in der Natur noch ein zweites Eisendisulfid in rhombischen Krystallen vor, welches in feuchtem Zustande sich freiwillig zu Eisenvitriol oxydirt. Das Mineral wird daher auch »Wasserkies« genannt und eignet sich besonders gut zur Darstellung des Eisenvitriols und weiterhin der Nordhäuser Schwefelsäure.

In einer noch höheren Oxydationsstufe als im Eisenoxyd befindet sich das Eisen in der Eisensäure, welche nach der Zusammensetzung ihrer Salze die Formel $H_2 Fe O_4$ besitzen müßte. Sie ist jedoch in freiem Zustande nicht existenzfähig. Ihr Kaliumsalz, $K_2 Fe O_4$, erhält man beim Eintragen eines Gemenges von fein gepulvertem Eisen und Kaliumnitrat in einem rothglühenden Tiegel und Auslaugen der erkalteten Masse mit kaltem Wasser in Form einer dunkelrothen Lösung. Man kann eine wässerige Lösung desselben Salzes durch Einleiten von Chlor in kaltgehaltene Kalilauge darstellen, welche Eisenhydroxyd aufgeschlemmt enthält. Die Lösungen der eisensauren Salze hinterlassen diese in Form schwarzer Krystalle beim Verdunsten im Vacuum. Diese Verbindungen verlieren sehr leicht einen Theil ihres Sauerstoffes und gehen dadurch in Ferriverbindungen über.

Mangan.

Atomgewicht = 55, Moleculargewicht unbekannt, Wertigkeit = 4, 6, 8, Symbol: Mn.

Dieses Element kommt niemals gediegen vor. Häufig gefundene manganhältige Mineralien sind: Braunstein oder Mangandioxyd, $Mn O_2$, Braunit oder Manganoxyd, $Mn_2 O_3$, Hausmanit oder Manganoxyduloxyd, $Mn_3 O_4$, Manganit oder Manganhydroxyd, Manganspath, $Mn CO_3$, Kieselmangan oder Mangansilicat. Fast alle Eisenerze enthalten mehr oder weniger Manganverbindungen, sowie umgekehrt selten ein Manganerz eisenfrei gefunden wird. Das Metall, äußerst schwer schmelzbar, vom specifischen Gewichte 7·2, sehr politurfähig, aber an feuchter Luft leicht oxydirbar, hart und spröde, wird durch Reduction eines beliebigen Manganoxydes durch Kohle bei möglichst hoher Temperatur gewonnen. Sehr manganreiche Eisenerze werden durch den Hochofenproceß auf ein eisenhältiges Mangan, Ferromangan, das als Zusatz zum Eisen bei der Stahlbereitung dient, verarbeitet.

Man kennt fünf verschiedene Oxyde des Mangans: Manganoxydul, $Mn O$, ein ausgesprochen basisches Oxyd, von dem sich die schwach rosenroth gefärbten Manganosalze ($Mn Cl_2$, $Mn SO_4$, $M(NO_3)_2$, $Mn CO_3$) ableiten; Manganoxyd $Mn_2 O_3$, ein schwach basischer Körper, Ausgangspunkt für die intensiv violettroth gefärbten Manganisalze ($Mn_2 (SO_4)_3$, $Mn_2 (Si O_3)_3$, $Mn_2 (PO_4)_2$), welche durch Reduction sehr leicht in Manganoverbindungen übergehen; Manganoxyduloxyd, $Mn_3 O_4$, welches mit Säuren ein Gemisch von Mangani- und Manganosalzen liefert und gleichzeitig das beständigste Oxyd der ganzen Reihe vorstellt; es bildet sich

sowohl beim Glühen des Manganoxyduls an der Luft infolge von Sauerstoffaufnahme, als auch beim Erhitzen des Manganoxydes und des Mangansuperoxydes infolge Sauerstoffverlustes; Mangansuperoxyd oder Mangandioxyd, $Mn\,O_2$, welchem keine basischen Eigenschaften mehr zukommen, und endlich Manganheptoxyd, $Mn_2\,O_7$, ein ausgesprochen saures Oxyd, gleichzeitig das Anhydrid der Uebermangansäure, $H\,Mn\,O_4$.

Dem Manganoxydul entspricht das Manganhydroxydul, $Mn\,(OH)_2$, welches an der Luft rasch braun wird, indem es unter Sauerstoffaufnahme in Manganhydroxyd, $Mn_2\,(OH)_6$, übergeht, welches mit dem Manganoxyd correspondirt. Auch vom Mangandioxyd leiten sich eine Anzahl von Hydroxyden ab, die indes je nach der Darstellungsart und je nach der Temperatur, bei welcher sie gewonnen werden, verschiedene Zusammensetzung zeigen. Aus den Manganverbindungen sollen nur die gewerblich wichtigen, das Mangansuperoxyd und das übermangansaure Kalium herausgegriffen werden.

Der Braunstein, wie er in der Natur vorgefunden wird, besitzt je nach seinem Gehalte an $Mn\,O_2$ verschiedenen Wert. Der reinste natürliche Braunstein, der Pyrolusit, findet sich in stahlgrauen rhombischen Säulen oder in derben faserigen Massen in Thüringen, am Harz, in Siebenbürgen und an vielen anderen Orten. Durch seinen grauen Strich unterscheidet er sich von den anderen natürlich vorkommenden Manganoxyden, die braun abfärben. Künstlich wird er durch vorsichtiges Erhitzen von Mangannitrat oder wasserhältigem Manganhyperoxyd als feines schwarzes Pulver gewonnen.

Das wasserhältige oder hydratische Manganhyperoxyd entsteht (1.) in Form eines tiefbraunen flockigen Niederschlages beim Zusammenbringen von unterchlorigsaurem Natrium mit Manganchlorür, (2.) beim Einleiten von Chlor in eine Sodalösung, in welcher Manganhydroxydul suspendirt ist, dann (3.) durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine Lösung von mangansaurem Kalium und (4.) durch Reduction von übermangansaurem Kalium in neutraler oder alkalischer Lösung, nach folgenden Gleichungen:

1. $Mn\,Cl_2 + Na\,O\,Cl + Na_2\,CO_3 = Mn\,O_2 + 3\,Na\,Cl + CO_2.$
2. $Mn\,(OH)_2 + Na_2\,CO_3 + Cl_2 = Mn\,O_2 + 2\,Na\,Cl + CO_2 + H_2\,O.$
3. $\underset{\text{mangansaures Kalium}}{3\,K_2\,Mn\,O_4} + 2\,CO_2 + = \underset{\text{übermangansaures Kalium}}{2\,K\,Mn\,O_4} + Mn\,O_2 + 2\,K_2\,CO_3.$
4. $2\,K\,Mn\,O_4 + H_2\,O = 2\,Mn\,O_2 + 2\,KOH + 3\,O.$

Durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit Salzsäure entsteht, wie wir wissen, Chlor neben Manganchlorür.*) Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird aus Braunstein Manganosulfat gewonnen, $Mn\,SO_4$, neben Sauerstoff:

$$Mn\,O_2 + H_2\,SO_4 = Mn\,SO_4 + H_2\,O + O.$$

---

*) Siehe Seite 133, Gleichung a und b.

Beide Mangansalze dienen in bereits bekannter Weise zur Darstellung der übrigen Manganoverbindungen.

Der Wert eines etwa natürlich vorkommenden Braunsteins wird indirect durch die Menge von Chlor bestimmt, welche er beim Erhitzen mit Salzsäure zu liefern, oder von Sauerstoff, welchen er bei Einwirkung einer leicht oxydablen Substanz, wie etwa Oxalsäure, an diese abzugeben imstande ist.

Außer zur Darstellung von Chlor und Sauerstoff wird der Braunstein auch in der Glasindustrie verwendet und dient ferner zur Herstellung des mangansauren und weiterhin des übermangansauren Kaliums in folgender Weise: Der Braunstein — man kann auch jedes beliebige andere Manganoxyd dazu verwenden — wird mit Kali unter Zusatz von chlorsaurem Kalium oder auch bloß im Luftstrome auf dunkle Rothglut erhitzt. In dem einen Falle dient das Kaliumchlorat, in dem andern die Luft als Quelle für Sauerstoff, welcher die Ueberführung des Manganoxydes in mangansaures Kalium bewirkt:

$$MnO_2 + 2\,KOH + O = K_2MnO_4 + H_2O.$$

Die dunkelgrüne, fast schwarze Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und liefert, für sich eingedampft, rhombische Krystalle des Kaliummanganats von dunkelgrüner, fast schwarzer Farbe. Die Manganate sind sehr wenig beständig. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung für sich, oder noch rascher bei Einwirkung von Kohlendioxyd, geht die grüne Farbe in Roth über unter Ausscheidung von Manganhyperoxydhydrat und gleichzeitiger Bildung von übermangansaurem Kalium, $KMnO_4$, welches im Großen auch wirklich aus dem Kaliummanganat durch Kohlendioxyd hergestellt wird.

Das übermangansaure Kalium bildet kupferrothglänzende, prismatische Krystalle, isomorph mit überchlorsaurem Kalium, $KClO_4$, löslich in 16 Theilen Wassers bei gewöhnlicher Temperatur, viel leichter löslich in heißem Wasser. Seine Lösungen sind intensiv violettroth gefärbt. Auch dieses Salz gibt sehr leicht Sauerstoff ab und wird deshalb vielfach als kräftiges Oxydationsmittel verwendet. In alkalischer oder neutraler Lösung wirken zwei Molecüle desselben mit drei Sauerstoffatomen oxydirend, wie vorhin durch die betreffende Bildungsgleichung des Mangandioxydes gezeigt wurde, während die Oxydation in saurer Lösung sich nach der folgenden Gleichung abspielt:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 3\,H_2O + 5\,O.$$

Das intensiv gefärbte Kaliumpermanganat wird hierbei in ungefärbtes Kaliumsulfat und sehr schwach rosenroth gefärbtes Manganosulfat umgewandelt. In der analytischen Chemie dient daher das Salz ähnlich, wie wir dies bei der Wasseranalyse gesehen haben, zur Bestimmung leicht oxydabler Körper: der Ferrosalze, des Wasserstoffhyperoxydes, der salpetrigen Säure, der Oxalsäure, des Indigblau, des Glycerins u. s. w. Infolge seiner oxydirenden Wirkung zerstört das Kaliumpermanganat organisirte Krankheitskeime, es ist daher ein vorzügliches Desinfectionsmittel. In Berührung mit

Papier, Holz u. dgl. scheidet die Verbindung braunes Mangandioxyd aus, ihre Lösung darf daher niemals durch Papier filtrirt werden. Die Ausscheidung von Mangandioxyd erklärt auch die Anwendung des Salzes zum Braunbeizen von Holz.

Manganverbindungen werden am leichtesten erkannt durch ihre Fähigkeit, die Boraxperle, wenn sie bei Luftzutritt erhitzt wird, intensiv violett zu färben.

Nickel und Kobalt.

Beide Metalle haben dasselbe Atomgewicht = 58·60 und treten in ihren Verbindungen zwei- und vierwertig auf; Moleculargewichte unbekannt, Symbole: Ni, Co.

Beide liefern zweierlei Oxyde NiO und CoO, Nickel- und Kobaltoxydul und Ni_2O_3 sowie Co_2O_3 Nickel- und Kobaltoxyd. Diesen entsprechen zwei Reihen von Salzen, welche als Nickeloxydul- (Kobaltoxydul-) und Nickeloxyd- (Kobaltoxyd-) Salze bezeichnet werden. Die Oxydulsalze beider Metalle sind die beständigeren. Kobaltoxydulsalze sind im wasserhältigen Zustande himbeerroth, im wasserfreien Zustande blau gefärbt. Ein mit solchen Salzen getränktes und an der Luft trocken gewordenes Papier erscheint daher um so blauer, je trockener die Luft und um so röther, je feuchter sie ist. Es wird in Form der bekannten Wetterblumen und Wetterbilder als beiläufiger Feuchtigkeitsmesser verwendet. Eine verdünnte Kobaltoxydulsalzlösung wird derselben Eigenschaft zufolge als »sympathetische« Tinte benützt. Vermittelst derselben ausgeführte Schrift wird in blauer Farbe erst beim Erwärmen des Papiers infolge Wasserverlust des Salzes sichtbar. Dieselbe intensiv blaue Farbe zeigt auch Kobaltoxydulsilicat, welches erzeugt wird, indem man geröstete Kobalterze, die hauptsächlich Oxyde des Kobalts enthalten, sogenannten Zaffer, mit Quarz und Potasche zusammenschmilzt. Dadurch entsteht ein Kobaltoxydulkaliglas (Kobaltkaliumsilicat, Smalte), welches sehr fein gemahlen, als eine der beständigsten und schönsten blauen Farben in den Handel kommt. Die Verwendung des Zaffer in der Glas- und Porzellanindustrie ist nach dem Gesagten selbstverständlich, ebenso die Erkennung des Kobalt vermittelst der blauen Boraxperle. Andere als Farbstoffe angewandte Kobaltpräparate sind: das Kobaltultramarin oder Thenard's Blau, eine Verbindung von Kobaltoxydul und Aluminiumoxyd — das Cölin, bleu celeste, zinnsaures Kobalt, $CoSnO_3$, eine lichtblaue Farbe, die bei Lampenlicht ihre Nüance nicht ändert, das Rinmann'sche Grün, eine Verbindung von Kobaltoxydul und Zinkoxyd, Kobaltviolett, geglühtes pyrophosphorsaures Kobalt, $Co_2P_2O_7$, Kobaltgelb oder Kobaltnitritkalium, $Co_2(NO_2)_6 + 6\,KNO_3$, eine Doppelverbindung von salpetrigsaurem Kobaltoxyd und Kaliumnitrit, Kobaltbronze, ein violettes, metallglänzendes, schuppiges Pulver, bestehend aus Kobaltammoniumphosphat.

Da die Kobaltverbindungen außer zu den gedachten Zwecken keine weitere gewerbliche Anwendung finden, das Nickel aber in neuerer Zeit

namentlich als Metall ausgedehnte Anwendung gefunden hat, glauben wir mit Umgehung der ersteren uns dem letzteren zuwenden zu sollen.

Das Nickel ist in den am häufigsten vorkommenden Nickelerzen, dem im Ural vorfindlichen Rewdanskit, einem hydratischen Nickelsilicate, und verschiedenen nickelhältigen Magnetkies- und Schwefelkiesarten in zu geringer Menge enthalten, als daß diese direct auf das Metall verarbeitet werden könnten. Die nickelreicheren Erze jedoch, als da sind: Kupfernickel oder Rothnickelkies $NiAs$, Antimonnickel, $NiSb$, Weißnickelkies, $NiAs_3$, Nickelkies, NiS, und Nickelantimonglanz kommen nicht in genügenden Mengen vor, um bei der Metallurgie des Nickels eine bedeutende Rolle zu spielen.

Aus jenen Nickelerzen, welche Schwefel enthalten, wird vermittelst Schmelzen mit Schwefeleisen ein nickelreicher »Stein« aus den arsenhältigen Verbindungen vermittelst Arsen eine nickelreiche Verbindung dieses Metalles, die sogenannte »Speise« gewonnen. Aus dem Stein wird durch Rösten, eventuell unter vorherigem Zusatze von Eisenvitriol, ein Sulfatgemenge gewonnen, welches Eisen, Kupfer, Nickel und Kobalt enthält. Von diesen Sulfaten werden die des Kupfers und Eisens durch die Hitze in unlösliche Verbindungen übergeführt, während die des Kobalt und Nickel neben nur geringen Mengen anderer Metallsulfate in Lösung gehen. Um aus der »Speise« das Arsen zu entfernen, wird sie mit einem Gemenge von Natriumnitrat mit Soda geschmolzen, das entstandene arsensaure Natrium und die übrigen Salze vermittelst Wasser ausgezogen und schließlich der unlösliche Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure extrahirt; in diese geht hauptsächlich nur Kobalt- und Nickelsulfat über. Aus der gemischten Sulfatlösung, die auf die eine oder die andere Weise erhalten wurde, wird durch Zusatz von wenig Chlorkalk und Kalkmilch der Rest des etwa noch vorhandenen Arsens oder Eisens als basisch arsensaures Eisen gefällt und abfiltrirt. Das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff von kleinen Beimengungen, bestehend aus Wismuth-, Blei- und Kupfersalzen, befreit, filtrirt und nachher durch Kochen mit Chlorkalk das Kobalt als braunes Kobaltoxyd, Co_2O_3, niedergeschlagen. Die nun erhaltene restliche Lösung enthält nur Nickelsulfat. Dieses liefert mit Kalkwasser, Nickelhydroxydul $Ni(OH)_2$, welches scharf getrocknet in Nickeloxydul übergeht. Dieses wird gemahlen und mit Melasse zu einem steifen Teige gestampft, zu Würfeln von 3 Centimeter Kante geformt, gut getrocknet und in aufrechtstehenden Thoncylindern mit Kohlenpulver zur Weißglut erhitzt. So wird Würfelnickel in gesinterten, centimetergroßen Würfeln gewonnen, die dann durch Umschmelzen, Hämmern, Walzen und eventuell Ziehen zu Nickelblech oder Draht verarbeitet werden.

Das aus dem Garnierit, einem Nickelmagnesiumhydrosilicate aus Neu-Caledonien, erhaltene Nickel ist ganz besonders rein. Das Metall wird daraus durch eine Art Hochofenproceß oder auch auf nassem Wege gewonnen. Wird dazu Kohle verwendet, so erhält man vorerst ein

Kohlenstoffnickel, welches dem Gußeisen vergleichbar ist und vermittelst jener Methoden, die wir bereits bei der Metallurgie des Eisens kennen gelernt haben, entkohlt werden kann.

Reines Nickel ist ein fast silberweißes, gelbstichiges Metall, sehr schwer schmelzbar, außerordentlich dehnbar und politurfähig, ziemlich hart, und besitzt das specifische Gewicht 9·27—9·26. Es ist $^9/_7$mal zäher wie das Eisen und wie dieses magnetisch. Es dient zur Darstellung von reinen Nickelgegenständen (Uhrgehäusen, Uhrwerkbestandtheilen, Tiegeln, Tellern, Kochgeschirren), mit Kupfer legirt, zur Herstellung der Nickelmünzen sowie des Neusilbers oder Argentans, Blitzableiterspitzen u. s. w.

Von den Nickelsalzen ist das wichtigste das zur galvanischen Vernickelung benützte Nickelammoniumsulfat, $Ni\,SO_4 . (NH_4)_2\,SO_4 + H_2\,O$. Es wird erhalten, indem man vorerst Nickel in verdünnter Schwefelsäure zu Nickelsulfat löst und dieses mit concentrirter Ammoniumsulfatlösung zusammenbringt. Die sich ausscheidenden Kryställchen, welche im überschüssigen sauren schwefelsauren Ammonium fast unlöslich sind, werden aus heißem Wasser umkrystallisirt. 100 Theile Wasser lösen bei 16° C. 5·8, bei 50° 14·4, bei 85° 20·6 Theile des Doppelsalzes.

Von den Metallen der

Chromgruppe

soll nur das Chrom selbst in seinen wichtigsten Verbindungen kurz besprochen werden.

Chrom.

Atomgewicht = 52·4, Moleculargewicht unbekannt, Wertigkeit = 2, 4, 6, Symbol: Cr.

Es bildet den färbenden Bestandtheil des Smaragds, des Granats und des Rubins.*) Die zur technischen Gewinnung von Chromverbindungen verwendeten Erze sind das Rothbleierz oder Bleichromat, $Pb\,Cr\,O_4$, und der Chromeisenstein, $Fe\,O.\,Cr_2\,O_3$. Aus letzterem wird durch den Hochofenproceß im Großen eisenhältiges Chrom, Ferrochrom gewonnen, welches zur Fabrikation des sogenannten Chromstahles verwendet wird.

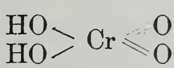
Das reine metallische Chrom wird durch Reduction des Chromidchlorides, $Cl_2\,Cr_6$, in harten glänzenden Krystallen gewonnen. Es ist zinnweiß, krystallisirt in Rhomboëdern vom specifischen Gewichte 6·81, besitzt die Härte des Corunds, ist schwerer schmelzbar als Platin, nicht magnetisch und selbst beim Glühen an der Luft nur schwierig oxydabel. Es löst sich leicht in kalter Salzsäure und heißer verdünnter Schwefelsäure, hingegen nicht in verdünnter Salpetersäure. Das Chrom bildet zwei basische Oxyde Chrom-

*) Von der Eigenschaft, gefärbte (gelbe, rothe, violette, grüne, blaue) Verbindungen zu bilden, hat das Element seinen Namen: chromos, griechisch = Farbe.

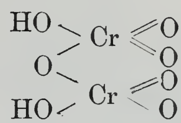
monoxyd, Cr O, und Chromsesquioxyd, $Cr_2 O_3$, außerdem ein saures Oxyd Chromtrioxyd, $Cr O_3$, das Anhydrid der Chromsäure.

Vom Chrommonoxyd leiten sich die Chromosalze ab, so das Chromochlorid, $Cr_2 Cl_4$, und das Chromosulfat, $Cr_2 (SO_4)_2$.

Vom Chromsesquioxyd aus gelangt man zu den Chromiverbindungen, so zum Chromhydroxyd, $Cr_2 (OH)_6$, Guignet's Grün, $Cr_2 O (OH)_4$, dem Chromichlorid, $Cr_2 Cl_6$, dem Chromisulfat, $Cr_2 (SO_4)_3$, den Chromalaunen, die dem Aluminiumalaun analog zusammengesetzt sind, u. a. m. Das Chromtrioxyd liegt den chromsauren Salzen zu Grunde. Diese leiten sich entweder wie die sogenannten neutralen Chromate von der hypothetischen Chromsäure, $H_2 Cr O_4$, oder wie die Pyrochromate von der hypothetischen Pyrochromsäure, $H_2 Cr_2 O_7$, ab, die sich zur Chromsäure so verhält, wie die Pyroschwefelsäure zur Schwefelsäure. Würden wir für die Chromsäure von den beiden nachfolgenden Formeln I in Anspruch nehmen, so käme der Pyrochromsäure die Formel II zu:



I



II

Die Pyrochromsäure kann aus 2 Molecülen Orthochromsäure durch Austritt von 1 Molecül Wasser entstanden gedacht werden. Ließen wir mehr als 2 Chromsäure-Molecüle unter Verlust von Wasser zusammentreten, so würden wir zu den Formeln verschiedener hypothetischer Polychromsäuren gelangen, deren Salze wirklich dargestellt worden sind.

Das Chrommonoxyd oder Chromoxydul, Cr O, wird aus Lösungen von Chromosalzen in Form des zugehörigen Hydroxydes, $Cr (OH)_2$, durch Kali als braungelber Niederschlag gefällt, kann aber in wasserfreiem Zustande nicht gewonnen werden, da das Chromhydroxydul beim Erhitzen unter Erglühen uud Bildung von Wasserstoff in Chromsesquioxyd übergeht:

$$2\,Cr (OH)_2 = Cr_2 O_3 + H_2 O + H_2.$$

Das Chromochlorid oder Chromchlorür, $Cr_2 Cl_4$, entsteht beim Glühen des Metalles in einem Strome von Chlorwasserstoff, oder beim Glühen des wasserfreien Chromchlorides, $Cr_2 Cl_6$, in Wasserstoff, in Form weißer seidenglänzender Krystalle, die sich in Wasser mit schön blauer Farbe lösen. Mit Chlorzink gemengt erhält man das wasserhältige Chromchlorür durch Einwirkung von Zink auf eine Chromchloridlösung bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure.

Diese Bildungsweisen sind in den nachstehenden Gleichungen veranschaulicht:

$$2\,Cr + 4\,H Cl = Cr_2 Cl_4 + 2\,H_2$$
$$Cr_2 Cl_6 + H_2 = Cr_2 Cl_4 + 2\,H Cl.$$

Wie alle Chromosalze absorbirt das Chromchlorür an der Luft äußerst begierig Sauerstoff und verwandelt sich, je nachdem freie Salzsäure in genügender Menge vorhanden ist oder nicht, in neutrales oder basisches Chromichlorid.

$$Cr_2\,Cl_4 + H_2\,O + O = Cr_2\,Cl_4\,(OH)_2$$
$$Cr_2\,Cl_4 + 2\,H\,Cl + O = Cr_2\,Cl_6 + H_2\,O.$$

Das Chrombromür, Chromosulfat und andere Chromosalze werden in ähnlicher Weise wie die Chlorverbindungen durch Einwirkung des Metalles auf die betreffende Säure gewonnen.

Das Chromsesquioxyd oder Chromioxyd kann durch Glühen des Chromhydroxydes oder eines Gemenges von Kaliumpyrochromat und Salmiak, und von besonders schöner grüner Farbe durch Erhitzen von Mercurochromat $Hg_2\,Cr\,O_4$, gewonnen werden. Die beiden letztgenannten Bildungsarten gehen nach folgenden Gleichungen vor sich:

$$K_2\,Cr_2\,O_7 + 2\,NH_4\,Cl = 2\,K\,Cl + Cr_2\,O_3 + 4\,H_2\,O + N_2$$
$$2\,Hg_2\,Cr\,O_4 = 4\,Hg + Cr_2\,O_3 + 5\,O.$$

Im Gebläsefeuer geschmolzen, erstarrt es zu einer krystallinischen fast schwarzen Masse. Das heftig geglühte Oxyd ist in Säuren unlöslich, während das schwachgeglühte sich darin leicht zu den entsprechenden Chromisalzen löst.

Das Chromoxyd wird in der Glas- und Porzellan-Industrie zur Erzeugung grüner Farben benützt. Das normale Chromhydroxyd, $Cr_2\,(OH)_6$, entsteht aus Chromisalzlösungen durch Fällung mit Ammoniak als flockiger blaugrauer oder auch rein blauer Niederschlag, welcher bei 200° in das wasserärmere Hydroxyd $Cr_2\,O_2\,(OH)_2$ und bei Rothglut unter Feuererscheinung in wasserfreies Sesquioxyd übergeht.

Das vorhin erwähnte, als Guignet's Grün bekannte Chromhydroxyd, $Cr_2\,O\,(OH)_4$, erhält man durch Zusammenschmelzen von Kaliumpyrochromat mit Borsäure und Entfernung des dabei gebildeten borsauren Kaliums vermittelst Wasser als ein prachtvoll grünes Pulver.

Sowie das Aluminiumhydroxyd auch als schwache Säure aufzutreten vermag, bildet auch das Chromhydroxyd, indem seine Wasserstoffatome durch Metall ersetzt werden, den Aluminaten ähnliche, salzartige Verbindungen, die Chromite.

Das Ferrochromit, natürlich als Chromeisenstein vorkommend, ist als wichtigste dieser Verbindungen anzusehen. Aehnlich zusammengesetzt ist der Zinkchromit, $Zn\,Cr_2\,O_4$, und Manganchromit, $Mn\,Cr_2\,O_4$, welche durch Zusammenschmelzen der betreffenden Oxyde mit Bortrioxyd in dunklen octaëdrischen Kryställchen gewonnen werden.

Die Chromisalze werden entweder durch Auflösen von Chromhydroxyd in den betreffenden Säuren oder, falls sie unlöslich sind, durch Fällung einer löslichen Chromiverbindung mittelst des entsprechenden Alkalisalzes, oder endlich, wie die Halogenverbindungen der Chromireihe, durch Glühen des Metalles oder statt dessen eines Gemenges von Oxyd und Kohle im Halogendampfe

gewonnen. Die Salze haben eine blaue oder violette Farbe und sehen im durchfallenden Lichte roth aus. Beim Erhitzen werden alle Chromisalzlösungen grün, um nach längerem Stehen in der Kälte wieder die ursprüngliche Farbe anzunehmen. Nur die violetten Lösungen hinterlassen beim Verdunsten in der Kälte die Chromisalze in krystallisirter Form; aus den grünen hingegen kann durch Abdampfen bloß ein amorpher (unkrystallisirbarer) Salzrückstand gewonnen werden. Man nimmt an, daß die grüngewordenen Lösungen ein Gemenge von basischen und sauren Chromisalzen enthalten.

Das Chromisulfat bildet mit Alkalisulfaten ähnlich wie das Aluminium und Eisen Alaune. Die bekannteste Verbindung dieser Kategorie ist der Kalium-Chrom-Alaun, $K_2 Cr_2 (SO_4)_4 + 24 H_2 O$. Man gewinnt ihn durch Reduction einer mit Schwefelsäure angesäuerten Kaliumpyrochromatlösung vermittelst schwefeliger Säure oder anderer leicht oxydirbarer Substanzen, etwa des Alkohols, des Aldehyds u. dgl.:

$$K_2 Cr_2 O_7 + H_2 SO_4 + 3 SO_2 + 23 H_2 O = K_2 SO_4 + Cr_2 (SO_4)_3 + \\ + 24 H_2 O.$$

Er bildet unter günstigen Umständen besonders schön ausgebildete, große, violette Octaëder, die nur an den Kanten roth durchscheinen. Mit Ammoniak gefällt, liefert er sowie auch der Natrium-Chrom-Alaun Chromhydroxyd, von welchem aus man leicht zu den anderen Chromisalzen gelangen kann. Da sie somit zur Darstellung der Chromi- und weiterhin der Chromoverbindungen dienen können, bilden die Alkalichromate das zweckmäßigste Ausgangsmaterial zur Darstellung sämmtlicher Chrompräparate, um so mehr, als sie in sehr einfacher Weise direct aus den Erzen gewonnen werden können.

Wegen seiner Schwerlöslichkeit und der dadurch bedingten Fähigkeit, sich durch Umkrystallisiren leicht reinigen zu lassen, wird gewöhnlich zunächst das Kaliumpyrochromat, $K_2 Cr_2 O_7$, dargestellt. 4·5 Theile Chromeisensteins (sehr fein gemahlen) werden mit 9·25 Theilen Kalikalk innig gemischt und in flachen Flammenöfen derart erhitzt, daß die Masse vom oxydirenden Theile der Flamme*) getroffen wird. Unter diesen Umständen nimmt die häufig umgerührte Mischung Sauerstoff auf und verwandelt sich in ein Gemenge von neutralem chromsauren Kalium, $K_2 Cr O_4$, und neutralem Calciumchromat. Wenn wir vom Eisenoxydul des Chromeisensteins absehen, welches bei diesem Processe, in Eisenoxyd umgewandelt, beim Auslaugen des Rohproductes mit Wasser als unlöslicher Rückstand zurückgelassen wird, vollzieht sich die Bildung der Chromate etwa nach folgenden Gleichungen:

$$Cr_2 O_3 + 2 K_2 O + 3 O = 2 K_2 Cr O_4$$
$$Cr_2 O_3 + 2 Ca O + 3 O = 2 Ca Cr O_4.$$

*) d. h. ihrer schwach leuchtenden Spitze, in welcher ein Ueberschuß von heißem Luftsauerstoffe vorhanden ist.

Der Kalikalk wird erhalten, indem man zu 7 Theilen frisch gebrannten Kalkes eine Lösung von 2·25 Theilen reiner Potasche hinzusetzt. Wird der wässerige Extract der Schmelze mit der nöthigen Menge Kaliumsulfat versetzt, so scheidet sich Gyps aus und die Flüssigkeit enthält nach Trennung desselben wesentlich nur neutrales Kaliumchromat. Auf Zusatz von Schwefelsäure krystallisirt das schwerlösliche Kaliumpyrochromat zum größeren Theile aus:

$$2\,K_2\,Cr\,O_4 + H_2\,SO_4 = K_2\,Cr_2\,O_7 + K_2\,SO_4 + H_2\,O.$$

Schließlich wird dieses Salz, welches wohl auch, aber fälschlich, als saures Kaliumchromat oder wegen seiner schön morgenrothen Farbe als rothes chromsaures Kalium bezeichnet wird, durch Umkrystallisiren mit Wasser gereinigt. Es bildet große, luftbeständige, orangerothe, trikline Tafeln, schmilzt bei Rothglut unzersetzt und liefert bei Weißglut Sauerstoff, Chromoxyd und neutrales chromsaures Kalium als Zersetzungsproducte. 100 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 9 Theile, in der Kochhitze hingegen 102 Theile des Salzes. In ähnlicher Weise, aber billiger läßt sich das Natrium-pyrochromat gewinnen, welches jedoch wegen seiner Leichtlöslichkeit viel schwerer zu reinigen ist.

Durch Zusatz von ätzenden Alkalien oder deren Carbonaten zu den Alkalipyrochromaten entstehen die neutralen Chromate von der allgemeinen Formel $M_2\,Cr\,O_4$, die sich durch ihre hellgelbe Farbe von den orangerothen Salzen der Pyrochromsäure unterscheiden. Durch doppelte Umsetzung mit den Salzen der Schwermetalle werden aus den löslichen Chromaten die unlöslichen chromsauren Salze jener dargestellt. Von diesen ist das wichtigste das Bleichromat oder Chromgelb, $Pb\,Cr\,O_4$, durch Zusammenbringen von chromsaurem Kalium mit essigsaurem Blei in wässeriger Lösung zu gewinnen. Aus dem Chromgelb erhält man den Chromzinnober oder österreichischen Zinnober, das ist basisches Bleichromat, $Pb_2\,(OH)_2\,Cr\,O_4$, indem man ihn mit Kalilauge erhitzt oder mit Salpeter schmilzt.

Durch Zusatz überschüssiger concentrirter Schwefelsäure zu gesättigter Kaliumchromat-Lösung wird das Chromtrioxyd oder Chromsäureanhydrid, $Cr\,O_3$, in langen, rothen, bläulich schimmernden Krystallnadeln gewonnen:

$$Na_2\,Cr\,O_4 + H_2\,SO_4 = Na_2\,SO_4 + Cr\,O_3 + H_2\,O.$$

Es ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch reducirende Agentien, namentlich bei Gegenwart freier Säure, rasch zu den entsprechenden Chromisalzen reducirt. Eine Lösung, welche aus Natriumchromat und Schwefelsäure hergestellt, wesentlich Chromsäure neben Natriumsulfat enthält, wird als erregende Flüssigkeit in Bunsen's galvanischem Elemente — Zink, Chromsäure, Kohle — verwendet.

Endlich könnte noch einer Eigenschaft des Kaliumpyrochromats gedacht werden, die seine Anwendung in der Photographie ermöglicht hat. Gelatine, welche eine geringe Menge von diesem Salze enthält, bleibt in heißem

Wasser löslich und in kaltem quellbar, so lange sie nicht der Wirkung des Lichtes ausgesetzt wurde; durch Einwirkung des Lichtes verliert sie diese Eigenschaften, sie wird von heißem Wasser nicht mehr gelöst und quillt in kaltem nicht mehr auf. Dies wurde in zweierlei Weise durch das photographische Chromverfahren verwertet. Man belichtet mit dunkelgefärbter Chromgelatine überzogenes Papier unter einem Negativ und entfernt die löslich gebliebenen Partien durch warmes Wasser. Die Lichter des Negativs, die dem Schatten des Originals entsprechen, bleiben dabei, da die darunter liegenden Chromgelatinepartien unlöslich geworden sind, zurück. In dieser Weise können, namentlich in Kreidemanier ausgeführte Zeichnungen leicht und gut reproducirt werden. Man kann auch nach dem Belichten der Chromgelatineplatte dieselbe direct zum Drucke verwenden, da nur die belichteten Stellen die Druckerschwärze annehmen, die nicht belichteten aber, so lange man sie in gequollenem Zustande erhält, die fette Farbe infolge ihres Gehaltes an Wasser abstoßen.

Die Metalle der Vanadingruppe,

die sich, wie bereits in der Einleitung zu den Metallen erwähnt, eng an die Elemente der Phosphorgruppe anschließen, sollen, da das Antimon bereits besprochen ist, nur in ihrem zweitwichtigsten Gliede vorgeführt werden, dem

Wismuth.

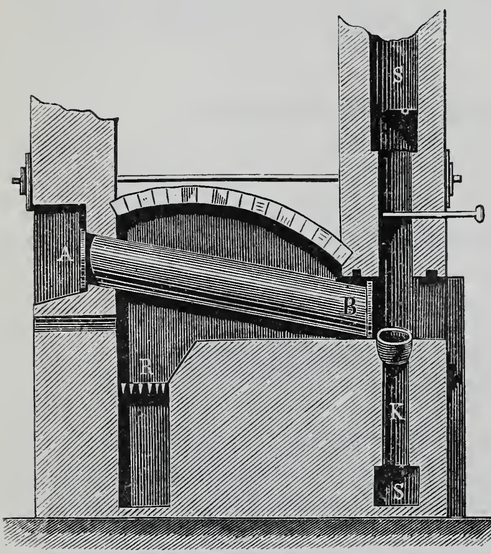
Atomgewicht = 208, Moleculargewicht unbekannt, Wertigkeit = 3, Symbol: Bi.

Es kann gerade nicht zu den häufig vorkommenden Elementen gerechnet werden. Es findet sich in der Natur gediegen, in Gestein eingesprengt, in Böhmen, Steiermark, dem sächsischen Erzgebirge, in Hessen, Schweden und Norwegen vor. Andere Vorkommensarten sind: der Wismuthocker, $Bi_2 O_3$, der Wismuthglanz, $Bi_2 S_3$, und Mineralien, welche neben Wismuth, Schwefel und Kupfer, Schwefel und Blei, Schwefel, Kupfer und Blei, Tellur und Vanadin enthalten. Endlich das Kieselwismuth, $Bi_4 (Si O_4)_3$.

Das gediegen vorkommende Wismuth wird, allerdings in wenig vollkommener Weise, durch Aussaigerung (Ausschmelzen) in geneigten eisernen Röhren gewonnen (Fig. 194). Jede solche Röhre, deren mehrere in einem gemeinschaftlichen Ofen liegen, wird von A aus mit Erz beschickt, während das geschmolzene Metall bei B durch eine tiefliegende Oeffnung in der dort befindlichen Verschlußplatte in den Tiegel abläuft. Das Erz muß von Zeit zu Zeit in der Röhre gewendet werden. Die Feuergase entweichen durch den Canal KS. Das so erhaltene Wismuth wird durch Umschmelzen mit etwas Salpeter von fremden Beimengungen befreit. In den Blaufarbenwerken (Smaltewerken) in Schneeberg, welche das meiste und auch das reinste

Wismuth aus Kobalt- und nickelhaltenden Wismutherzen produciren, bedient man sich einer weit vollkommeneren Methode. Die gerösteten Erze werden in den Smalteöfen unter Zusatz von Eisen, Kohle und Schlacken verschmolzen und liefern dabei Kobaltspeise, welche früher erstarrt, und eine darunter befindliche Schichte von länger flüssig bleibendem Wismuth, welche abgestochen wird. Durch Umschmelzen wird daraus das Raffinat-Wismuth gewonnen. In Freiberg in Sachsen werden wismuthhältige Blei- und Silbererze abgetrieben, d. h. auf Herden, welche mit porösem Material (Mergel) gefüttert sind, geschmolzen, so daß Wismuth und Blei in die Oxyde übergehen und metallisches Silber als Rückstand erhalten wird. Die Oxyde ziehen sich in geschmolzenem Zustande in den Mergel und werden diesem sodann durch starke Salzsäure entzogen. Die Lösung, bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, wird klären gelassen; das darin befindliche Wismuthchlorid, Bi Cl_3, besitzt die Eigenschaft, mit viel Wasser sich in unlösliches Wismuthoxychlorid, Bi O Cl, umzuwandeln. Wird demzufolge nach der Klärung sehr viel Wasser hinzugesetzt, so scheidet sich das Wismuthoxychlorid als weißes Pulver aus, welches, gesammelt und durch Kohle reducirt, sehr reines Metall liefert.

Fig. 194.



Das Wismuth ist hart, spröde, stark glänzend, weiß gefärbt mit röthlichem Schimmer; specifisches Gewicht 9·823, Schmelzpunkt 270°. Beim Erstarren dehnt es sich stark aus. Es leitet die Wärme relativ schlecht und ist stark diamagnetisch.*) Es ist nur bei sehr hoher Temperatur flüchtig. Es kann in schönen stumpfen Rhomboëdern gewonnen werden, wenn man eine größere Menge des Metalles schmilzt, oberflächlich erstarren läßt, die Decke durchstößt und den noch flüssigen Theil ausgießt. Die Wismuthkrystalle laufen infolge oberflächlicher Oxydation an der Luft in Regenbogenfarben an.

Wismuth wird von Salzsäure und Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen, von letzterer in concentrirtem Zustande in der Hitze in Wismuthsulfat, $Bi_2(SO_4)_3$, unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefeldioxyd über-

*) Siehe Physik.

geführt. Salpetersäure löst es zu Wismuthnitrat, $Bi(NO_3)_2$, Königswasser zu Wismuthchlorid.

Die Verbindungen des Wismuth, namentlich das basische Wismuthnitrat (Magisterium Bismuthi) wird als geschätztes Heilmittel bei Magen- oder Darmaffectionen verwendet. Es fällt aus der Lösung des Wismuth in Salpetersäure durch Zusatz von Wasser als weißes krystallinisches Pulver aus, von der Zusammensetzung $Bi(OH)_2 NO_3$. Das vorgenannte Wismuthoxychlorid wird als — wohl nicht unschädliche — weiße Schminke unter dem Namen Algarothpulver gebraucht.

Das Wismuthmetall selbst dient zur Herstellung einiger sehr leicht schmelzbarer Legirungen, von denen uns das Wood'sche Metall bereits bekannt ist.

Noch leichter schmelzen solche Metallmischungen, wenn sie Quecksilber enthalten. Mar verwendet sie zum Abklatschen oder Clichiren von Holzschnitten, Druckformen und Stereotypplatten. Man läßt die Legirung bis zur teigigen Consistenz erstarren und schreitet dann erst zum Gusse. Infolge der Volumvermehrung, die sie beim Erstarren zeigen, geben sie die feinsten Details der Formen getreu wieder. Aus leicht schmelzbaren Wismuthlegirungen besteht auch eine Art Schnellloth, mit welchem man unter heißem Wasser, das einige Tropfen Salzsäure enthält, löthen kann. Sie finden endlich in Form von Pfropfen, welche ins Schmelzen kommen, sobald der Wasserdampf über eine bestimmte Temperatur überhitzt ist, als Sicherheitsventile bei Dampfkesseln Verwendung. Von den übrigen Wismuthverbindungen, welche keine praktische Verwertung gefunden haben, darf hier füglich abgesehen werden.

Aus der nächstfolgenden Gruppe von Metallen der

Zinngruppe

beansprucht ausschließlich wegen der zahlreichen technischen Anwendung sowohl des Metalles als auch seiner Verbindungen unsere Aufmerksamkeit das

Zinn.

Atomgewicht = 118, Moleculargewicht unbekannt, Wertigkeit = 2, 4, Symbol: Sn.*)

Das Metall, welches in der Natur niemals gediegen vorkommt, wird fast ausschließlich aus dem Zinnstein, $Sn O_2$, durch Reduction mit Kohle gewonnen. Das Erz wird vorher geröstet und dadurch Arsen und Schwefel entfernt, sodann durch Extraction vermittelst verdünnter Schwefelsäure und

---

*) Vom lateinischen Stannum = Zinn.

Wasser von Eisen- und Kupferverbindungen befreit. In diesem Zustande als »Schwarzzinn« wird es verschmolzen. Die Röst- und Waschoperationen müssen oft mehreremale wiederholt werden, bis das Schwarzzinn genügend rein geworden ist. Das Rohzinn wird durch Umschmelzen raffinirt; es schmilzt erst das reine Zinn, während eine Legirung von Zinn, Eisen und Arsen auf dem Herde zurückbleibt. Diese Rückstände werden dann für sich nach Entfernung des Eisens und Arsens, durch Rösten, Waschen u. s. w. auf Zinn verarbeitet. Das Kornzinn wird durch Zerschlagen der Zinnbarren gewonnen, welche man so weit erhitzt hat, daß sie — eine charakteristische Eigenschaft des Zinns — spröde und krystallinisch werden. Das reinste Zinn ist das Bancazinn, welches aus ostindischen Zinnerzen gewonnen wird. Es enthält nur Spuren von Kupfer, Blei und Eisen. Ihm folgt das englische Kornzinn und Blockzinn, welche neben den genannten Verunreinigungen Arsen, Antimon, Wismuth, Zinn, Molybdän, Wolfram und Mangan enthalten.

Das Zinn ist silberweiß mit bläulicher Nüance, vollkommen metallglänzend und sehr weich, aber immerhin härter wie Blei. Es besitzt krystallinische Structur. Das eigenthümliche Knistern, welches das Metall beim Biegen um so deutlicher zeigt, je reiner es ist, das sogenannte »Zinngeschrei«, rührt von den sich aneinander reibenden Krystallen her. Es läßt sich zu sehr dünnen Blättern, Zinnfolie, strecken, ist sehr geschmeidig, aber weniger dehnbar. Die Festigkeit des gegossenen Zinns ist eine verschiedene, je nach der Temperatur, auf die das geschmolzene Metall gebracht worden war. War das Erhitzen bis zum Auftreten regenbogenfarbiger Häutchen von Zinnoxydul, SnO, getrieben worden, so ist das erstarrte Metall »rothbrüchig«. Seine Oberfläche ist in diesem Falle streifig. Hat es vor dem Gießen eine zu niedrige Temperatur besessen, was sich durch mattes Aussehen des Gusses zu erkennen gibt, so ist es nach dem Erstarren »kaltbrüchig«. Die größte Festigkeit besitzt es, wenn es auf eine dazwischenliegende Temperatur gebracht worden ist, so daß nach dem Wegschieben der grauen Haut die Oberfläche des Zinns klar und silberhell hervortritt. Dann besitzt es auch nach dem Erstarren den größten Glanz. Sein specifisches Gewicht beträgt 7·28 und wird durch Hämmern und Walzen etwas erhöht. Es schmilzt bei 228°. Zwischen den Fingern nimmt es einen eigenthümlich haftenden Geruch an, den Zinngeruch. An der Luft geschmolzen, bedeckt es sich mit einer grauen Haut, der Zinnkrätze, welche aus Zinnoxydul und dazwischen fein vertheiltem metallischen Zinn besteht. Bei fortgesetztem Schmelzen verwandelt es sich in gelblichweißes Zinndioxyd, SnO_2, die Zinnasche.

Das Zinn wird theils in reinem Zustande, theils in Form seiner Legirungen zu den verschiedensten Metallwaaren verarbeitet. Die Zinnfolie oder das Stanniol, durch Walzen und Hämmern in Plattenform gebrachtes Zinn, wird zum Verpacken, und die stärkere Sorte, die Spiegelfolie, zur Herstellung der gewöhnlichen Glasspiegel verwendet. Das unechte Blattsilber

wird aus zinkhältigem Zinn hergestellt. Die Zinnasche dient zur Herstellung von weißem Email.

Das Zinn liefert zwei Reihen von Verbindungen. In der einen Reihe, den Stannoverbindungen, tritt es anscheinend zweiwertig auf, so im Zinnmonoxyd, SnO, im Stannochlorid oder Zinnchlorür, $SnCl_2$, den analogen Verbindungen der übrigen Halogene mit Zinn, dem Stannosulfat, $SnSO_4$, dem Stannonitrat, $Sn(NO_3)_2$. In der zweiten Reihe, den Stanniverbindungen, erscheint es vierwertig. Dahin gehören das Zinndioxyd oder Stannioxyd, SnO_2, die Zinnsäure, H_2SnO_3, das Zinntetrachlorid, $SnCl_4$.

Das Zinnmonoxyd erhält man in Form eines Hydrates, $2SnO + H_2O$, als weißen Niederschlag, durch Fällung einer Zinnchlorürlösung mit Natronlauge. Es zerfällt, bei Luftabschluß erhitzt, in schwarzes Zinnoxydul und Wasser. Das Zinnchlorür wird in wasserfreiem Zustande durch Erhitzen von Zinn in gasförmiger Salzsäure als fettglänzende durchscheinende Masse gewonnen, welche bei 250° schmilzt und bei Rothglut unter geringer Zersetzung siedet. Die wasserhältige Verbindung $SnCl_2 + H_2O$, das Zinnsalz, wird durch Auflösen von Zinnspänen in heißer Salzsäure und Abdampfen in farblosen, durchsichtigen, monoklinen Prismen, die sich in wenig Wasser leicht zu einer klaren Flüssigkeit lösen, gewonnen. Die wässerige Lösung trübt sich bei längerem Stehen, rascher nach dem Verdünnen, indem sich basisches Zinnchlorür, $Sn(OH)Cl$, als weißes Pulver ausscheidet; durch Zusatz von Weinsäure wird dies verhindert. Das Zinnsalz dient in der Blaudruckerei dazu, das Indigblau auf der Faser zu einer farblosen Substanz zu reduciren (ätzen). Es wird außerdem vielfach in der Färberei als Beizmittel, hauptsächlich für Cochenille-, Krapp- und Türkischroth verwendet, sowie zum »Aviviren«, d. h. zur Erhöhung des Farbenglanzes gefärbter Textilproducte.

Zinndioxyd kann durch directe Verbrennung von Zinn an der Luft gewonnen werden, oder auch, indem man das Metall mit Salpetersäure zusammenbringt, die es unter gleichzeitiger Bildung von Stickoxyden in ein weißes Pulver von Metazinnsäure verwandelt, das, geglüht, in SnO_2 übergeht. In krystallisirter Form, identisch mit dem natürlich vorkommenden Zinnstein, als diamantglänzende, tetragonale Krystalle vom specifischen Gewichte 6·72, erhält man die Verbindung durch Glühen von amorphem Zinndioxyd im Chlorwasserstoffstrome.

Als ein Hydroxyd des Zinndioxydes kann die Zinnsäure, H_2SnO_3, angesehen werden, die man gewinnt, indem man eine Lösung von Zinntetrachlorid mit nicht überschüssigem Calciumcarbonat erhitzt. Unter Entwicklung von Kohlendioxyd löst sich dieses zu Calciumchlorid, während Zinnsäure sich als weißer amorpher Niederschlag ausscheidet:

$$SnCl_4 + 2CaCO_3 + H_2O = H_2SnO_3 + 2CaCl_2 + 2CO_2.$$

Die Salze der Zinnsäure, die Stannate, sind dem Typus M_2SnO_3 entsprechend zusammengesetzt.

Die Alkalisalze erhält man durch Schmelzen von gereinigtem Zinnstein mit den ätzenden Alkalien oder durch Erhitzen von Zinn mit Soda und Salpeter, wobei letzterer als Oxydationsmittel dient:

$$SnO_2 + 2\,NaOH = Na_2SnO_3 + H_2O$$
$$Sn + Na_2CO_3 + O_2 = Na_2SnO_3 + CO_2.$$

Das Natriumstannat oder Präparirsalz wird in der Kattundruckerei und Färberei als Beize verwendet. Seine Lösung läßt bei Zusatz einer stärkeren Säure Zinnsäure fallen.

Dem Zinnoxydul entspricht unter den Schwefelverbindungen des Zinns das Zinnmonosulfid, SnS, ein braunes Pulver, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Zinnchlorürlösung zu gewinnen, dem Zinndioxyd das Zinndisulfid, SnS_2, auf nassem Wege durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Zinntetrachloridlösung als schmutziggelber Niederschlag darzustellen.

Krystallinisches Zinndisulfid findet als »Musivgold« zur Herstellung von Bronzefarben gewerbliche Anwendung, jetzt indes weniger als früher, da es, in Berührung mit sauer reagirenden Lacken, weniger beständig ist als die modernen, aus feinstvertheilten Metalllegirungen bestehenden Bronzepulver. Das Musivgold wird durch Erhitzen eines aus 4 Theilen Zinn und 2 Theilen Quecksilber bestehenden Amalgams mit $2^1/_2$ Theilen Schwefel und 2 Theilen Salmiak gewonnen. Dabei bildet das Zinn mit dem Salmiak Zinnchlorür, Wasserstoff und Ammoniak; der Wasserstoff bildet mit Schwefel Schwefelwasserstoff, dieser mit dem Ammoniak Schwefelammonium; das Schwefelammonium setzt sich mit dem Zinnchlorür zu Zinnmonosulfid und Salmiak um, das Zinnmonosulfid nimmt noch vorhandenen Schwefel auf und verwandelt sich in Musivgold. Das Quecksilber wird durch Erhitzen bei Gegenwart des Schwefels in Zinnoberdampf verwandelt, innerhalb dessen möglicherweise auch das Musivgold dampfförmig existirt, um sich bald in krystallinischer Form zu verdichten.

Aehnlich wie Schwefelarsen und Schwefelantimon verbindet sich auch das Schwefelzinn mit Alkalisulfiden zu Salzen, die sich von einer metall- und schwefelhältigen Säure, der Sulfozinnsäure, H_2SnS_4, ableiten:

$$SnS_2 + 2\,Na_2S = \underset{\text{Natriumsulfostannat}}{Na_4SnS_4}.$$

Bleigruppe.

Blei.

Atomgewicht = 206·91, Moleculargewicht unbekannt, Wertigkeit = 2, 4, Symbol: Pb.*)

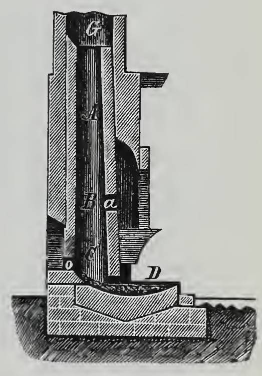
Das Metall, wiewohl in der Natur nur selten gediegen vorkommend, ist infolge der geringen Schwierigkeit, die seine Gewinnung aus den Erzen

*) Vom lateinischen Plumbum, Blei.

bietet, schon seit uralten Zeiten bekannt. Für die Gewinnung desselben kommt unter den Bleierzen fast nur der Bleiglanz, Pb S, in Betracht. Andere weniger wichtige Erze sind: das Weißbleierz (Cerussit) oder Bleicarbonat, $PbCO_3$, Grünbleierz, eine Doppelverbindung von Bleiphosphat mit Bleichlorid, $3\,Pb_3(PO_4)_3 + PbCl_2$, das Vitriolbleierz oder Bleisulfat, $PbSO_4$, das schon genannte Rothbleierz oder Bleichromat, $PbCrO_4$, und Gelbbleierz oder molybdänsaures Blei, $PbMoO_4$.

Die Gewinnung aus dem Bleiglanz erfolgt entweder durch Niederschlag- oder durch Röstarbeit. Der erste dieser Processe besteht ähnlich wie bei der metallurgischen Verarbeitung des Schwefelantimons im Niederschmelzen des durch Aussaigern oder Schlemmen gereinigten Bleiglanzes mit metallischem Eisen im Schachtofen oder Sumpfofen, wie er im Durchschnitte in Figur 195 dargestellt ist. Der Herd oder Sumpf C D liegt zum Theile außerhalb des Ofens. Die aus dem Schachte B entweichenden Gase passiren, ehe sie in die Esse gelangen, Kammern, in denen sie fortgerissene Erzstaubtheilchen absetzen. Die flüssigen Producte sammeln sich in dem Sumpfe C an, überdeckt von obenauf schwimmenden Schlacken sowie silberhältigem Blei und Bleistein, welcher später mit bleireichen Schlacken in derselben Weise noch einmal mit Eisen geschmolzen wird. Ist der Sumpf vollständig mit geschmolzenem Blei und Bleistein angefüllt, so läßt man die geschmolzenen Massen durch einen Canal in einen zweiten tiefer liegenden Vorherd abfließen und hebt dort den erstarrten Bleistein in Scheiben ab. Das darunter befindliche Blei (Werkblei) wird entweder in diesem Zustande verwendet oder, falls es silberhältig ist, entsilbert.*)

Fig. 195.



Die Röstarbeit wird in Flammenöfen vorgenommen. Durch das Rösten bei Luftzutritt wird ein Theil des Bleies zu Bleioxyd und Schwefeldioxyd oxydirt, ein anderer Theil in Bleisulfat umgewandelt. Bleioxyd sowohl wie Bleisulfat liefern mit dem noch unveränderten Bleisulfid metallisches Blei und Schwefeldioxyd:

$$2\,PbO + PbS = 3\,Pb + SO_2$$
$$PbSO_4 + PbS = 2\,Pb + 2\,SO_2.$$

Wird, wie dies behufs Entsilberung meist geschieht, das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Werkblei in Bleioxyd (Bleigätte) übergeführt, so muß dieses behufs Zurückverwandlung in Blei durch Erhitzen mit Kohle im Flammenofen reducirt werden.

*) Siehe Silber.

Das metallische Blei ist auf frischer Schnittfläche fast weiß mit einem Stich ins Bläuliche und stark metallglänzend, wird aber bald infolge oberflächlicher Oxydation matt; sein specifisches Gewicht beträgt 11·44. Es ist weich und dehnbar, aber wenig fest; es läßt sich zu dünnen Platten ausschlagen oder walzen, aber nicht zu feinen Drähten ausziehen. In Berührung mit reinem Wasser verwandelt es sich oberflächlich in Bleihydroxyd, vollständig, wenn man es in jener fein vertheilten schwammigen Form der Wirkung des Wassers aussetzt, in welcher man es etwa durch Einwirkung von metallischem Zink auf Bleisalzlösungen gewinnt.

Das Bleihydroxyd ist im Wasser merklich löslich, das Wasser wird daher bleihältig. Auch Fluß- oder Quellwasser kann, wenn es durch Bleiröhren geleitet wird, unter Umständen Blei aufnehmen und so beim Genusse schädlich wirken. Besonders durch Gegenwart von viel freier Kohlensäure und von Chlornatrium wird eine solche Aufnahme von Blei befördert, während der Gehalt des Wassers an Sulfaten ihm entgegenwirkt und zwar dadurch, daß sich die dem Wasser ausgesetzte Bleifläche bald mit einer Schichte unlöslichen Bleisulfats bekleidet, die nun gewissermaßen als schützende Decke wirkt. Einen ähnlichen Effect hat das Schwefeln der Bleiröhren, die zu Wasserleitungszwecken benützt werden sollen. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird das Blei oberflächlich in Bleisulfat, $Pb\,SO_4$, beziehungsweise Bleichlorid, $Pb\,Cl_2$, umgewandelt, von Salpetersäure wird es zu Bleinitrat, $Pb\,(NO_3)_2$, gelöst. Da die organischen Säuren, hauptsächlich Essigsäure, welche in den meisten Speisen enthalten sind, eine ähnliche lösende Wirkung auf das Blei ausüben, dürfen zur Bereitung oder Aufbewahrung von Speisen Gefäße aus Blei oder bleihältigen Legirungen, die das Blei leicht abgeben, nicht verwendet werden. Bleizinnlegirungen, welche weniger wie 10 Procent Blei enthalten, sind unschädlich, weil ihnen das Blei durch organische Säuren nicht entzogen wird.

Das Blei wird entweder für sich zur Herstellung der Platten für die Bleikammern, der Abdampfpfannen in den Schwefelsäure- und anderen chemischen Fabriken, der Retorten und Vorlagen, die bei der technischen Erzeugung der Flußsäure verwendet werden, ferner zur Fabrikation von Röhren zu Gas- und Wasserleitungszwecken, der Bleiplatten in den Accumulatoren oder Secundärbatterien u. s. w. benützt. Das für die Schrotfabrikation verwendete Blei wird mit 0·3 bis 0·8 Procent Arsen legirt, theils um es härter zu machen, theils um es leichter körnen zu können. Ein zu geringer Arsenzusatz würde zu länglichrunden, ein zu starker zu platten Schrotkörnern führen. Einige andere Bleilegirungen sind bereits früher in der Einleitung zu den Metallen genannt worden.

Das Blei bildet mit Sauerstoff bestimmt zwei, möglicherweise vier verschiedene Verbindungen.

Das **Bleisuboxyd** oder Bleioxydul, $Pb_2\,O$, ein schwarzgraues, durch Erhitzen von oxalsaurem Blei, $Pb\,C_2\,O_4$, auf 300° C. erhaltenes Pulver, ist

vielleicht ein bloßes Gemenge von fein vertheiltem, metallischem Blei und Bleioxyd. Salze, die dem Bleioxydul entsprechen würden, kennt man nicht. Säuren gegenüber verhält es sich wie eine Mischung von Pb und Pb O.

Das Bleioxyd, Pb O, oder Bleiglätte (Silberglätte, Goldglätte, Massicot) ist ein röthliches oder gelbes Pulver, nach dem Schmelzen krystallinisch blättrig erstarrend, mit Säuren die gewöhnlichen Bleisalze liefernd. Es wird durch Erhitzen von Blei bei Luftzutritt oder im kleinen Maßstabe durch Glühen von Bleinitrat in Platintiegeln*) gewonnen.

Die Mennige, Pb_3O_4, wird entweder als eine besondere Oxydationsstufe des Bleies, genauer ausgedrückt als eine Verbindung der Formel $2\,PbO\,.\,PbO_2$ angesehen oder als ein bloßes Gemenge von Bleioxyd und Bleidioxyd, PbO_2, betrachtet. Sie entsteht durch längeres Erhitzen von Bleioxyd an der Luft auf 300 bis 450°. Sie wird wegen ihrer schönen rothen Farbe als Malerfarbe, außerdem zur Herstellung von Kitten, und bei der Herstellung von Bleigläsern verwendet. Wird sie mit verdünnter Salpetersäure zusammengebracht, so löst sich der basische Theil der Mennige, das Bleioxyd, zu Bleinitrat, während das Bleidioxyd, PbO_2, das keine Salze zu bilden vermag, als braunes Pulver zurückbleibt. Mennige sowohl wie Bleisuperoxyd verwandeln sich in der Glühhitze unter Sauerstoffverlust in Bleioxyd.

Die Gewinnung der Bleisalze aus dem metallischen Blei oder dem Bleioxyd ergibt sich mit Hilfe der in der Einleitung zu den Metallen gegebenen allgemeinen Methoden von selbst, wenn man die wesentlichen Eigenschaften dieser Salze kennt.

Bleisulfat ist ein schwerer, weißer, in verdünnter Schwefelsäure nicht, in Wasser spurenweise löslicher Niederschlag. Unlöslich sind auch das Bleisilicat, -Phosphat, -Borat.

Das in Octaëdern und krystallwasserfrei krystallisirende Bleinitrat löst sich in 7½ Theilen kalten Wassers, beträchtlich leichter aber in der Wärme.

Technisch wichtig als Maler- und Anstrichfarbe ist das Bleicarbonat oder Bleiweiß, welches entweder durch Fällung einer Bleisalzlösung durch Natriumcarbonat und Auswaschen des Niederschlages oder durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf basisches Bleiacetat gewonnen wird. Der chemische Vorgang bei dieser Darstellungsweise kann vermittelst der Gleichung

$$\underbrace{Pb(C_2H_3O_2)_2\,PbO}_{\text{basisches Bleiacetat}} + CO_2 = PbCO_3 + Pb(C_2H_3O_2)_2$$

veranschaulicht werden. Die Fabrikation von Bleiweiß erfolgt entweder nach der holländischen, der französischen, der englischen oder der deutschen Methode.

Nach dem holländischen Verfahren werden spiralig gerollte Bleiplatten in inwendig glasirte Töpfe gebracht, auf deren Boden sich etwas

*) Porzellan wird von Bleioxyd in der Hitze angegriffen, indem sich Aluminiumbleisilicat bildet. Daher sind Porzellantiegel nicht anwendbar.

Essig befindet. Eine Anzahl solcher Töpfe wird, mit Bleiplatten bedeckt, in Pferdedünger eingegraben. Der Dünger geräth unter freiwilliger Erwärmung in Gährung, wobei Kohlendioxyd erzeugt wird; die Töpfe erfüllen sich mit Essigsäuredämpfen, welche mit Hilfe des Luftsauerstoffes das Metall in basisches Bleiacetat umwandeln. Dieses wird durch das Kohlendioxyd in Bleiweiß und neutrales Bleiacetat übergeführt. Das neu entstandene neutrale essigsaure Blei vermag im Vereine mit dem Luftsauerstoffe eine neue Menge metallischen Bleies in basisches Salz umzuwandeln, welches wieder Bleiweiß liefert und so fort, bis das ganze Metall aufgezehrt ist.

Das deutsche Verfahren bedient sich statt der Töpfe großer geheizter Kammern, in welchen Essigdämpfe, Luftsauerstoff und zugeleitetes Kohlendioxyd auf das auf Latten aufgehängte Bleiblech einwirken.

Nach dem englischen Verfahren wird Bleiglätte, mit Bleizuckerlösung befeuchtet, einem Kohlendioxydstrome ausgesetzt. Auch hier bildet sich basisches Bleiacetat und aus diesem Bleicarbonat.

Die französische Methode endlich besteht in der Gewinnung der Verbindung $Pb(C_2H_3O_2)_2 . 2Pb(OH)_2$ durch Auflösen von Bleiglätte in der entsprechenden Menge verdünnter Essigsäure und Durchleiten von Kohlendioxyd, wodurch für je zwei Molecüle gefällten Bleicarbonates ein Molecül Bleiacetat in Lösung bleibt. Das neutrale Bleiacetat ist wieder imstande Bleioxyd zu basischem Salze zu lösen, welches neue Mengen von Bleiweiß zu liefern vermag.

Die beste Sorte Bleiweiß kommt als Kremserweiß in den Handel. Bei den gewerblichen Anwendungen des Bleiweißes sowie auch anderer bleihältiger Farben darf die Giftigkeit derselben niemals außer Acht gelassen werden. Ein weiterer Uebelstand liegt in ihrer Eigenschaft, im Laufe der Zeit infolge der Bildung von schwarzem Bleisulfid nachzudunkeln. Die Entstehung des Schwefelbleies ist auf die Einwirkung von Schwefelwasserstoffspuren, welche in der Luft bewohnter Räume immer vorhanden sind, zurückzuführen.

Von den als gelbe und rothe Pigmentfarben verwendeten chromsauren Salzen des Bleies wurde bereits im Capitel Chrom gesprochen.

Das Chlorblei, $PbCl_2$, findet als solches keine Anwendung, hingegen ist ein basisches Bleichlorid unter dem Namen Kasselergelb als Malerfarbe bekannt. Bleichlorid, -Bromid, -Jodid sind in Wasser schwer löslich. Sie werden durch Fällung von Bleisalzlösungen mit Alkalihalogeniden als Niederschläge gewonnen. Das Jodblei kann wegen seiner charakteristisch gelben Färbung sowie wegen seiner Fähigkeit, aus heißem Wasser in prachtvoll goldglänzenden Blättchen zu krystallisiren, neben dem Schwefelblei und Bleisulfat zur Erkennung des Bleies verwendet werden.

Das Bleisulfid, PbS, wird auch aus sauren Bleisalzlösungen durch Schwefelwasserstoff als tiefbrauner, fast schwarzer Niederschlag gefällt. Gibt demnach die Lösung irgend einer zu prüfenden Substanz bei Gegenwart von

freier Salzsäure mit Schwefelwasserstoff eine schwarze Fällung, welche, in kochender verdünnter Salpetersäure gelöst, auf Zusatz von Schwefelsäure ein schweres weißes Pulver fallen läßt (Bleisulfat), so ist die Gegenwart von Blei in der Probe bereits sehr wahrscheinlich geworden. Vollends bestätigt wird sie dadurch, daß das Bleisulfat sich in einer ammoniakalischen Weinsäurelösung klar auflöst, und daß ein anderer Theil der Salpetersäurelösung, des Bleisulfides durch Abdampfen von überschüssiger Säure befreit und in Wasser aufgenommen, sowohl mit Jodkalium als auch mit chromsaurem Kalium gelbe Niederschläge liefert.

Metalle der Kupfergruppe.

Kupfer.

Atomgewicht = 63·3, Moleculargewicht unbekannt, Wertigkeit = 2, Symbol: Cu*).

Dieses wichtige Metall ist in der Natur sehr verbreitet. Es findet sich gediegen, im regulären System krystallisirt, und als Erz in ansehnlichen Massen in Amerika, China, Japan und in Europa, namentlich in Schweden und am Ural. Die wichtigsten seiner Erze sind: das Rothkupfererz oder Kupferoxydul, Cu_2O, die analoge Schwefelverbindung, Cu_2S, als Kupferglanz bekannt, das Buntkupfererz oder Kupferkies, $CuFeS_2$, und basische Kupfercarbonate verschiedener Zusammensetzung, die den Namen Malachit und Kupferlasur führen, endlich der Kupfervitriol, $CuSO_4 + 5 H_2O$.

Aus den oxydischen Erzen wird das Kupfer in bekannter Weise durch Glühen mit Kohle gewonnen. Die Verarbeitung schwefelhältiger Erze gestaltet sich aber bei weitem complicirter. Durch Röstung wird ein Theil des Kupfersulfides in Kupferoxyd übergeführt. Durch darauf folgendes reducirendes Schmelzen mit Kohle, Sand und kieselsäurehältigen Flußmitteln wird eine Trennung vom Eisen erzielt, welches in die Schlacke übergeht, während das Kupfer in Form eines Gemenges seiner Oxyde und Sulfide mit Metall als Kupferstein gewonnen wird, aus dem man durch Wiederholung dieser Operationen das Garkupfer erhält.

Außer auf dem beschriebenen trockenen Wege kann das Kupfer aus seinen Erzen auch vermittelst des nassen Verfahrens in verschiedener Weise gewonnen werden. Die älteste dieser Gewinnungsmethoden ist die Cementation, d. h. Abscheidung des metallischen Kupfers aus Kupfervitriollösungen, wie sie in der Natur als Gruben- oder Cementwässer vorkommen, durch Einwirkung von metallischem Eisen. Man pflegt in neuerer Zeit oft auch schwefelhältige Kupfererze durch Verwitterung oder durch oxydirendes Rösten in einen Zustand zu bringen, in welchem sie das Kupfer an Wasser als

*) Vom lateinischen Cuprum.

Kupfervitriol abgeben, und die so gewonnene Lösung der Cementation zu unterwerfen.

Eine andere Abart des nassen Verfahrens der Aufarbeitung von Kupfererzen, der Dötsch-Proceß, beruht auf der in der folgenden Gleichung veranschaulichten Einwirkung von Eisenchloridlösung auf Schwefelkupfer:

$$CuS + Fe_2Cl_6 = Fe_2Cl_4 + \underset{\text{Kupferchlorid}}{CuCl_2} + S.$$

Die erhaltene Kupferchloridlösung liefert vermittelst metallischen Eisens Cementkupfer und Eisenchlorür:

$$2\,CuCl_2 + 2\,Fe = Fe_2Cl_4 + 2\,Cu.$$

Das Eisenchlorür, in Eisenchlorid umgewandelt, dient zum Extrahiren einer neuen Menge des Erzes.

Endlich bricht sich, seitdem die Elektrotechnik in so staunenswerter Weise fortgeschritten ist, die elektrolytische Gewinnung des Kupfers siegreich Bahn. Es fehlt hier an Raum, auf die Details dieser wichtigen Methode genauer einzugehen. Die theoretischen Grundlagen derselben sind theils in der allgemeinen Einleitung, theils in der Einleitung zum Abschnitte der Metalle bereits erörtert worden.*)

Zur Darstellung von vollkommen reinem Kupfer elektrolysirt man reine Kupfervitriollösung oder glüht man reines Kupferoxyd im Wasserstoffstrome. Die Elektrolyse von Kupfervitriol zerfällt in zwei Phasen. An der positiven Elektrode wird vorerst SO_4 ausgeschieden, welches für sich nicht existenzfähig, auf das Wasser der Lösung im Sinne folgender Gleichung wirkt:

$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O.$$

Es scheidet sich daher am + Pole Sauerstoff und freie Schwefelsäure, am — Pole das Metall aus. Bekanntlich wird die elektrolytische Ausscheidung nicht bloß des Kupfers, sondern auch anderer Metalle, namentlich des Nickels, Silbers und Goldes, zum Theile zur galvanoplastischen Nachbildung von Druckplatten, Münzen, Kunstgegenständen u. dergl., theils zur Verkupferung, Vernickelung, Versilberung und Vergoldung verwendet.

Das reine metallische Kupfer besitzt eine prachtvoll rosenrothe Farbe, scheint in sehr dünner Schichte grün durch, ist weich und dehnbar, besitzt das specifische Gewicht von 8·9, schmilzt zwischen 1000 und 1100°, verdampft in der Knallgashitze und bleibt an trockener Luft unverändert, während es sich an feuchter oberflächlich oxydirt und bei Gegenwart von Kohlensäure sich mit einer grünen Schichte von basischem Kupfercarbonat (Grünspan, edle Patina) überkleidet. An Orten, wo die Luft Schwefelwasserstoff enthält, ist die Patinabildung nicht möglich; unter solchen Umständen wird das Kupfer schwarz von Kupfersulfid. Durch Erhitzen an der Luft verwandelt sich das Metall vorerst in röthlichgraues Kupferoxydul, Cu_2O, und weiterhin in schwarzes Kupferoxyd.

---

*) Siehe übrigens auch den betreffenden Abschnitt der Physik.

Das Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen: **Cupro-** und **Cupriverbindungen.** Die Körper der Cuproreihe enthalten das zweiwertige Doppelatom Kupfer. Beständiger sind die Cupriverbindungen. Die Cuproverbindungen gehen schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft in die Körper der anderen Reihe über, wie wir dies schon in ähnlicher Weise bei den Ferro- und Ferriverbindungen bemerkt haben. Andererseits lassen sich Cupriverbindungen durch Reduction in Cuproverbindungen überführen. Folgende Gleichungen sollen diese Uebergänge veranschaulichen:

$$\underset{\text{Cuprochlorid oder Kupferchlorür}}{Cu_2\,Cl_2} + O + 2\,H\,Cl = 2\,\underset{\text{Cuprichlorid oder Kupferchlorid}}{Cu\,Cl_2} + H_2\,O$$

$$Cu\,Cl_2 + Cu = Cu_2\,Cl_2.$$

Im Folgenden sind die wichtigsten Cuproverbindungen beschrieben: **Kupferoxydul,** $Cu_2\,O$, als rother krystallinischer Niederschlag durch Kochen einer Kupfervitriollösung mit Natronlauge und Traubenzucker künstlich darstellbar. Es liefert mit Salzsäure weißes in Wasser unlösliches Kupferchlorür, $Cu_2\,Cl_2$, während es durch Schwefelsäure unter Abscheidung der Hälfte des Kupfers in metallischer Form in Cuprisulfat übergeht:

$$Cu_2\,O + H_2\,SO_4 = Cu\,SO_4 + Cu + H_2\,O.$$

In Ammoniak löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche an der Luft unter gleichzeitiger intensiver Bläuung begierig Sauerstoff aufnimmt. Das dem Kupferoxydul entsprechende **Cuprohydroxyd,** $Cu_2\,(OH)_2$, wird durch Eingießen einer Lösung von Kupferchlorür in wässeriger Salzsäure in überschüssige Kalilauge als gelbes Pulver niedergeschlagen, welches durch Einwirkung von Luftsauerstoff rasch in **Cuprihydroxyd,** $Cu\,(OH)_2$, umgewandelt wird.

$$Cu_2\,(OH)_2 + O + H_2\,O = 2\,Cu\,(OH)_2.$$

Kupferchlorür oder **Cuprochlorid** wird außer auf die angegebene Weise beim Glühen von Kupfer im Chlorwasserstoffstrome und durch die bereits erwähnte Reduction von Cuprichlorid vermittelst metallischen Kupfers gebildet. Gleichfalls auf einem Reductionsprocesse beruht die Darstellung vermittelst der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf eine gesättigte Lösung von Kupfervitriol und Kochsalz.

$$2\,Cu\,SO_4 + 2\,Na\,Cl + SO_2 + 2\,H_2\,O = Cu_2\,Cl_2 + 2\,Na\,HSO_4 + H_2\,SO_4$$

Die weiße Fällung von Kupferchlorür, die man so erhält, besteht aus mikroskopischen Tetraëdern oder Vierflächnern des quadratischen Systems. Die Verbindung wird an der Luft rasch grün, indem sich basisches Kupferchlorid, $Cu\,Cl\,OH$, bildet.

$$Cu_2\,Cl_2 + H_2\,O + O = 2\,Cu\,Cl\,OH.$$

Die farblose Lösung des Kupferchlorürs in Ammoniak wird durch Aufnahme von Sauerstoff an der Luft rasch blau, indem sich eine Cupriammoniumverbindung bildet. In Salzsäure löst sich Kupferchlorür mit brauner Farbe zu einer Flüssigkeit, welche reichlich Kohlenoxyd zu absorbiren vermag und daher zum Nachweise dieses Gases benützt wird.

Am leichtesten unter allen Cuproverbindungen bildet sich das Kupferjodür. Es entsteht neben freiem Jod schon beim Zusammentreffen der Lösungen irgend eines Cuprisalzes und eines löslichen Jodids:

$$2\,CuSO_4 + 4\,KJ = 2\,K_2SO_4 + Cu_2J_2 + J_2.$$

Man kann sich vorstellen, daß vorerst unbeständiges Cuprijodid entsteht, welches weiterhin in die Cuproverbindung und Jod zerfällt.

Dem Kupferoxydul analog ist das Kupfersulfür oder Cuprosulfid, Cu_2S. Es entsteht durch Reduction von Cuprisulfid, CuS, im Wasserstoffstrome und findet sich in der Natur rein als Kupferglanz und in Form einer Doppelverbindung mit Silber als Kupfersilberglanz, $CuAgS$.

Bemerkenswert endlich ist der Kupferwasserstoff, Cu_2H_2, welcher, wie der Palladiumwasserstoff, der später noch Erwähnung finden soll, zeigt, daß die Fähigkeit, sich mit Wasserstoff zu vereinigen, nicht ausschließlich den Nichtmetallen zukommt. Der Kupferwasserstoff entsteht als gelber Niederschlag beim Erwärmen von Kupfervitriollösung mit unterphosphoriger Säure:

$$4\,CuSO_4 + 3\,H_3PO_2 + 6\,H_2O = 2\,Cu_2H_2 + 4\,H_2SO_4 + 3\,H_3PO_4.$$

Bei 60° wird er in Wasserstoff und Kupfer zerlegt. In Salzsäure löst er sich unter Wasserstoffentwicklung zu Kupferchlorür:

$$Cu_2H_2 + 2\,HCl = Cu_2Cl_2 + 2\,H_2.$$

Von den Cupriverbindungen sind die nachfolgenden erwähnenswert: Cuprioxyd oder Kupferoxyd, CuO, je nach der Temperatur seiner Darstellung als feines schwarzes Pulver oder gesinterte schwarzgraue Masse durch Glühen von Kupfer-Nitrat, -Carbonat, -Hydroxyd oder auch durch Erhitzen von feinvertheiltem, metallischem Kupfer an der Luft zu erhalten. Es gibt unter Rückbildung des Metalles seinen Sauerstoff nicht bloß beim Glühen im Wasserstoffstrome, sondern auch beim Erhitzen mit organischen Substanzen ab. In dem einen Falle entsteht, wie wir bereits wissen, Wasser, in dem andern Kohlendioxyd, wenn die organische Verbindung wasserstofffrei, Kohlendioxyd und Wasserdampf, wenn sie wasserstoffhältig war. Diese Fähigkeit hat das Kupferoxyd zu einem wertvollen Hilfsmittel bei der Analyse organischer Verbindungen gemacht, soweit sie auf vollständiger Ueberführung derselben in Kohlendioxyd und Wasser und Bestimmung der entstandenen Mengen dieser Producte beruht. Dem Kupferoxyd entspricht das Kupferhydroxyd, $Cu(OH)_2$, welches durch Fällung irgend einer Kupfersalzlösung durch Kali- oder Natronlauge als gelatinös-flockiger Niederschlag entsteht, der beim Erhitzen noch unterhalb 100° braun und körnig wird, indem er in ein wasserärmeres Cuprihydroxyd übergeht. Gegenwart von Ammoniak oder von Ammoniumsalzen verhindert die Fällung des Cuprihydroxydes, da dieses in Ammoniak mit dunkelblauer Farbe löslich ist. Diese ammoniakalische Lösung besitzt die Fähigkeit, Pflanzenfaser (Baumwolle, Papier u. dergl.) zu lösen. Gewisse organische Substanzen, Cuprisalzlösungen zugesetzt, bewirken, daß auf Zusatz von Kalilauge kein Kupferhydroxyd gefällt wird. Namentlich kommt diese Fähigkeit dem Glycerin und

den verschiedenen Zuckerarten zu, welche auch die Fällbarkeit anderer löslicher Metallhydroxyde aufheben.

Das Kupferchlorid, $Cu\,Cl_2$, entsteht wasserfrei in Form eines braunen krystallinischen Sublimats beim Erhitzen von metallischem Kupfer im Chlorstrome, und in Form hellgrüner, rhombischer Nadeln, $Cu\,Cl_2 + 2\,H_2\,O$, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen, beim Auflösen von Kupferoxyd, Kupferhydroxyd oder Kupfercarbonat in Salzsäure und Verdunsten der gewonnenen Lösung. Das Cuprisulfat oder der Kupfervitriol, $Cu\,SO_4 + 5\,H_2\,O$, wird entweder durch oxydirendes Rösten von Kupferglanz oder durch Auflösen von metallischem Kupfer in concentrirter heißer Schwefelsäure gewonnen und krystallisirt aus seiner heißgesättigten wässerigen Lösung in den bekannten großen, blauen, triklinen Krystallen aus. Bei 100° verliert es vier Molecüle, bei 200° das letzte Molecül Krystallwasser. Der wasserfreie Kupfervitriol ist weiß, färbt sich aber unter Aufnahme des Krystallwassers an feuchter Luft wieder blau. Wie alle Cupriverbindungen wird die hellblaue Kupfervitriollösung auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak dunkelblau, nachdem sich vorübergehend ein blaugrüner Niederschlag von basischem Kupfersulfat ausgeschieden hat, der sich bei weiterem Zusatz von Ammoniak wieder löst. Durch Zusatz von Alkohol, welcher hier bloß mechanisch — löslichkeitsvermindernd — wirkt, wird eine krystallinische Verbindung, $Cu\,SO_4 . 4\,NH_3 + H_2\,O$, gefällt, das Kupferammoniumsulfat. Die anderen Cupriverbindungen verhalten sich dem Ammoniak gegenüber ganz ähnlich. Kupfernitrat, dunkelblaue Krystalle von der Zusammensetzung $Cu\,(NO_3)_2 + 6\,H_2\,O$, entsteht durch Auflösen von Kupfer in verdünnter Salpetersäure und Verdunsten der so gewonnenen Lösung. So wie der Kupfervitriol und Kupferchlorid ist die Verbindung in Wasser leicht löslich. Durch Fällung vermittelst der entsprechenden Alkalisalze kann man aus einer der genannten Cupriverbindungen als grüner Niederschlag basisches Kupfercarbonat,

$$CO \begin{matrix} \diagup O-Cu\,(OH), \\ \diagdown O-Cu\,(OH), \end{matrix}$$

in der Natur als Malachit vorkommend, oder arsensaures Kupfer, welches früher als Scheele'sches Grün verwendet wurde, jetzt aber seiner Giftigkeit wegen fast außer Gebrauch gekommen ist, gewinnen.

Andere fabriksmäßig dargestellte Kupferfarben sind: Bremerblau und Grün, wesentlich Kupferhydroxyd, blau als Wasser- und Leimfarbe, grün als Oelfarbe; Oelblau ist Kupfersulfid, $Cu\,S$, welches, mit Oelen und Firnissen zusammengerieben, ein prachtvolles Veilchenblau gibt; das Kupfersulfid hat von dieser Verwendung den Namen Kupferindig erhalten; das Schweinfurter-, auch Wienergrün, Neuwiedergrün, Kirchbergergrün, Kaisergrün, Mitisgrün u. s. w. genannt, ist im reinen Zustande eine Verbindung von essigsaurem mit arsensaurem Kupfer. Es kommt sowohl rein als auch mit Schwerspath, Bleisulfat oder Bleichromat getönt in den

Handel. Der Grünspan des Handels ist neutrales essigsaures Kupfer $Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$; der blaue Grünspan ist basisches Kupferacetat.

Die Erkennung des Kupfers ergibt sich leicht aus dem Verhalten der Kupferlösungen gegen Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von freier Säure, wobei sie als schwarzblaues Kupfersulfid gefällt werden, aus der Löslichkeit des Kupfersulfides in heißer verdünnter Salpetersäure, in dem Farbenumschlage dieser Lösung von hellblau in dunkelblau auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak und endlich der Fähigkeit der Kupferverbindungen, dem Borax beim Schmelzen in der Oxydationsflamme grünblaue Färbung zu ertheilen, welche durch die Wirkung der Reductionsflamme infolge Abscheidung von metallischem Kupfer in eine röthliche Nuance übergeht.

Quecksilber.

Atomgewicht = 200, Moleculargewicht = 200, Wertigkeit = 2,
Symbol: Hg,*) Molecularformel: Hg.

Das Metall findet sich in Form von Tröpfchen, allerdings nur in geringerer Menge, in Höhlungen des Thonschiefers und des Sandsteins zu Idria in Krain, im Zweibrückischen Gebiete, in Spanien, Peru, Japan und Californien. Technisch wichtig ist fast nur seine Vorkommensart als Zinnober oder Schwefelquecksilber, HgS. Der natürliche Zinnober bildet cochenillerothe, stark glänzende Rhomboëder von scharlachrothem Strich; er kommt an den oben genannten Orten mit gediegenem Quecksilber, dem sogenannten Jungfernquecksilber, zusammen vor.

Zur Gewinnung des Quecksilbers wird das Erz in groben Stücken im Schachtofen A (Fig. 196), der durch drei durchbrochene Gewölbe m m, n n, o o in vier Abtheilungen getheilt ist, bei schwachem Feuer geröstet, wobei Schwefeldioxyd und metallisches Quecksilber entsteht, das sich in den zu beiden Seiten des Ofens befindlichen Kammern K' — K^6 verdichtet. Von den vier Abtheilungen des Ofens dient die untere E für die Feuerung, die nächste für ganz grobe, die mittlere für kleinere Erzstücke, während die oberste in Schalen Zinnoberstaub und die quecksilberhältigen Rückstände früherer Operationen aufnimmt. Die beschriebene Einrichtung ist in Idria gebräuchlich. In Almaden in Spanien erfolgt die Condensation in birnförmigen, an beiden Enden offenen Gefäßen, von denen jedes mit seinem schmäleren Ende in die weitere Oeffnung des nachfolgenden eingefügt wird (Fig. 197). Die Fugen werden mit Thon und Asche verstrichen. Diese Gefäße, Aludeln genannt, bilden lange Reihen, Aludelschnüre.

Statt der Metallgewinnung durch bloßes Rösten wird an manchen Quecksilbergwerken der Zinnober auch mit Kalk oder Eisen geglüht. Durch

*) Abgeleitet von Hydrargyron, der griechischen Bezeichnung für Quecksilber.

Kalk entsteht vorübergehend neben Calciumsulfid Quecksilberoxyd, welches welches durch die Hitze in Metall und Sauerstoff zerfällt. Der Sauerstoff wird indes nicht frei, sondern wird zur theilweisen Oxydation des Calciumsufides verbraucht. Die Wirkung des Eisens besteht einfach in der Verdrängung des Quecksilbers aus seiner Schwefelverbindung. Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Quecksilber wird behufs mechanischer Reinigung durch Gemsleder gepreßt und in schmiedeeisernen Flaschen in den Handel gebracht.*)

Um das Quecksilber vollständig zu reinigen, läßt man es in dünnem Strahl durch eine hohe Schichte verdünnter Salpetersäure laufen, welche die

Fig. 196.

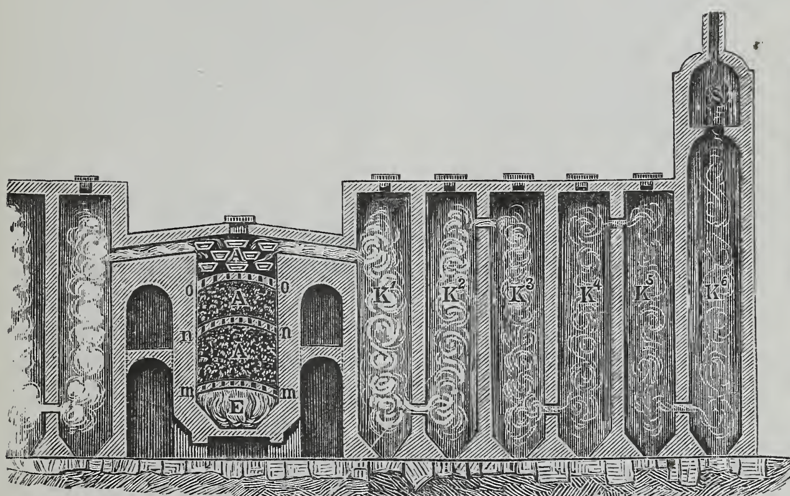


Fig. 197.



fremden Metalle leichter löst wie Quecksilber, dann wird es mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt.

Quecksilber, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und silberweiß, erstarrt bei — 40° zu regulären Octaëdern. Es verdampft, wenn auch äußerst langsam, schon bei gewöhnlicher Temperatur und siedet unter gewöhnlichem Drucke, bei 360° C. Das specifische Gewicht beträgt bei 0° 13·59. Wie bereits früher erwähnt, muß aus seiner auf Wasserstoff bezogenen Dampfdichte, welche circa 100 beträgt, geschlossen werden, daß das Quecksilbermolecül im Dampfzustande bloß 1 Atom Quecksilber enthält. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich an der Luft äußerst langsam; erst nach langer

*) In Idria allein wurden von 1850 bis 1883 über 270.000, in Spanien über eine Million, in Californien $1^1/_2$ Millionen Flaschen zu $34^1/_2$ Kilogramm Quecksilber erzeugt.

Zeit bildet sich ein sichtbares graues Häutchen von oxydirtem Quecksilber an seiner Oberfläche. In der Nähe seines Siedepunktes wird es durch den Luftauerstoff in rothes Quecksilberoxyd übergeführt. Salzsäure und Schwefelsäure wirken in der Kälte auf Quecksilber fast nicht ein. Durch heiße Schwefelsäure wird es unter Bildung von Schwefeldioxyd in Quecksilbersulfat umgewandelt. Halogen und Schwefel verbinden sich damit schon bei gewöhnlicher Temperatur. Von verdünnter Salpetersäure wird es in der Kälte zu Mercuronitrat, $Hg_2(NO_3)_2$, in der Hitze, falls sie im Ueberschusse vorhanden ist, zu Mercurinitrat, $Hg(NO_3)_2$, gelöst. Das metallische Quecksilber wird wegen seiner Fähigkeit mit den meisten Metallen, Amalgame zu bilden, theils zur Herstellung technisch wichtiger Quecksilberlegirungen, so des Spiegelamalgams (Zinnquecksilber), der Cadmium-, Gold- und Silberamalgame der Zahnärzte, des Zinkamalgams für die Reibzeuge der Elektrisirmaschinen, zur Feuervergoldung, und zur Extraction von Gold und Silber aus ihren Erzen verwendet. Das reine Quecksilber dient zur Füllung der Thermometer, Barometer und Capillarelektrometer, sehr oft als Contactflüssigkeit bei elektrischen Apparaten, zum Betriebe der Quecksilberluftpumpe u. s. w.

Das Quecksilber bildet zwei Reihen von Verbindungen, Mercuro- und Mercuriverbindungen, die den entsprechenden Kupferverbindungen vollkommen analog sind. Zur ersten Reihe gehören das Quecksilberoxydul, Hg_2O, aus Mercuronitrat, durch Fällung mit Kalilauge als schwarzes Pulver zu erhalten und schon bei 100° oder im Lichte in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber zerfallend; das Mercuronitrat, $Hg_2(NO_3)_2 + H_2O$, durch Zusammenbringen von überschüssigem Quecksilber mit kalter verdünnter Schwefelsäure in Form großer monokliner Tafeln gewonnen, welche durch Wasser in freie Säure und ein basisches Salz, $Hg_2(OH)(NO_3)$, zerlegt werden, während die Gegenwart größerer Mengen Salpetersäure die Zersetzung hintanhält; Mercurosulfat, Hg_2SO_4, aus der vorigen Verbindung durch Fällung mit Schwefelsäure als krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag darstellbar.

Wegen seiner ausgedehnten medicinischen Verwendung ist das Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2, unter allen Mercuroverbindungen die wichtigste. Es entsteht entweder durch Fällung von Mercurosalzlösungen durch Chlorwasserstoffsäure oder lösliche Metallchloride oder durch Sublimation von Quecksilberchlorid mit metallischem Quecksilber. Die Sublimation von Mercurisulfat mit Kochsalz und metallischem Quecksilber ist nur eine Modification des letzteren Verfahrens. Denn aus dem schwefelsauren Quecksilber und dem Chlornatrium entsteht beim Erhitzen vorerst Quecksilberchlorid, welches dann vom metallischen Quecksilber zu Chlorür reducirt wird. Diese Bildungen des Quecksilberchlorürs sind in den nachfolgenden Gleichungen veranschaulicht:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2\,NaCl = Hg_2Cl_2 + 2\,NaNO_3,$$
$$HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2,$$
$$HgSO_4 + 2\,NaCl + Hg = Na_2SO_4 + Hg_2Cl_2.$$

Gefällt, bildet es ein schweres weißes Pulver, sublimirt, eine strahlig krystallinische Masse. Durch Ammoniak wird es schwarz gefällt, indem angeblich die Verbindung NH_2Hg_2Cl, das »schwarze Präcipitat«, gebildet wird, deren Existenz jedoch neuerdings bestritten wurde. Das Quecksilberchlorür*) sublimirt ohne vorherige Schmelzung unter Zersetzung. Sein Dampf besteht aus einem Gemenge von metallischem Quecksilber und Quecksilberchlorid.

Von den Mercuriverbindungen sollen die nachfolgenden als die wichtigsten Erwähnung finden: Quecksilberoxyd, HgO, wird durch Glühen von Quecksilbernitrat als rothes krystallinisches Pulver und durch Fällung von Quecksilberchloridlösungen mit Kalilauge als amorpher, gelber Niederschlag erhalten. Beim Erhitzen färbt es sich vorübergehend schwarz, um beim Erkalten wieder gelbroth zu werden. Bei 400° zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff. Quecksilberchlorid, Mercurichlorid, Sublimat, Corrosiv, $HgCl_2$, entsteht entweder durch Auflösen von metallischem Quecksilber in Königswasser, oder durch Sublimation von Mercurisulfat mit Kochsalz. Es ist in 15 Theilen kaltem, viel leichter in heißem Wasser löslich, schmilzt bei 265° und siedet bei 293°. Durch Schwefeldioxyd sowie durch Zinnchlorür wird es zu Quecksilberchlorür reducirt, durch einen Ueberschuß des letzteren sogar zu metallischem Quecksilber:

$$2\,HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4,$$
$$HgCl_2 + SnCl_2 = Hg + SnCl_4.$$

Das Sublimat ist eine außerordentlich giftige und ätzende Substanz. Es wird in Form seiner wässerigen Lösung, welche 1 bis 0·1 pro Mille davon enthält, als das wirksamste antibacterielle Mittel verwendet. Mit Ammoniak liefert es eine weiße Fällung, zum Unterschiede vom schwarzen Niederschlage, den das Quecksilberchlorür liefert, weißes Präcipitat genannt. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel NH_2HgCl wiedergegeben. Es ist als Chlorammonium zu betrachten, in dessen Molecül zwei Wasserstoffatome durch das zweiwertige Quecksilberatom ersetzt sind.

Quecksilberjodid, HgJ_2, existirt in zwei Modificationen: in der rothen, durch Fällung von Quecksilberchloridlösung durch Jodkalium erhalten, und in der gelben, aus der rothen Modification durch Erhitzen entstehend. Das Quecksilberjodid ist in Quecksilberchlorid- und Jodkaliumlösung — in letzterer besonders leicht — löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in Quadratoctaëdern. Beim Erhitzen wird das rothe Jodid gelb, schmilzt bei 150° C. und sublimirt in gelben rhombischen Nadeln, die beim Berühren

*) Auch Calomel genannt.

mit einem festen Körper wieder roth werden, indem sie sich in ein Aggregat quadratischer Prismen umwandeln. Mercurinitrat, $Hg(NO_3)_2$, entsteht durch Auflösung von Quecksilber oder Quecksilberoxyd in überschüssiger Salpetersäure in der Hitze. Durch Wasser wird es leicht zu bassischem Salze und selbst zu Quecksilberoxyd zersetzt. Mercurisulfat, $HgSO_4 + H_2O$, durch Erhitzen von Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure oder aus dem Quecksilberoxyd zu erhalten, ist farblos, in Wasser schwer löslich und durch dieses leicht in das gelbe unlösliche basische Salz $HgSO_4 . 2HgO$ überführbar.

Mercurisulfid oder Zinnober, HgS, ist außer in der bereits erwähnten natürlichen Form auch als Kunstproduct bekannt und wird als solches entweder auf trockenem oder auf nassem Wege hergestellt. Nach dem trockenen Verfahren werden 540 Theile Quecksilber mit 40 Theilen Schwefel innig verrieben, wobei bereits das Sulfid, jedoch in seiner schwarzen Modification, derselben, die auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Mercurisalze entsteht, gebildet wird. Die schwarze Masse liefert, der Sublimation unterzogen, rothen Zinnober, der vollständig dem natürlichen gleicht und in compacter Form cochenillefarbig, als feines Pulver scharlachroth ist.

Nach dem nassen Verfahren werden 114 Theile Schwefelpulver mit 300 Theilen Quecksilber gemengt, etwas Kalilauge zugesetzt und bis zur vollständigen Umwandlung des Metalles in schwarzes Sulfid geschüttelt. Wird dieses nun mit einer Lösung von 74 Theilen Kali und 4000 Theilen Wasser einige Stunden auf 45^0 erhitzt, so entsteht ein besonders schöner rother Zinnober.

Der Zinnober des Handels wird oft mit Mennige, Eisenoxyd, Chromzinnober oder Gyps, selbst bis zu 30 Procent und darüber gefälscht. Derartige nicht flüchtige fremde Zusätze werden jedoch leicht durch eine Glühprobe erkannt, bei welcher sich der Zinnober verflüchtigt, der verfälschende Zusatz aber zurückbleibt und der Menge nach bestimmt werden kann.

Das Quecksilber wird durch folgende Eigenschaften in seinen Verbindungen erkannt: Seine Lösungen liefern mit Schwefelwasserstoff, auch bei Gegenwart von freier Salzsäure, schwarzes, selbst in heißer Salpetersäure nicht lösliches Quecksilbersulfid. Dieses wird von Königswasser zu Quecksilberchlorid gelöst, welches, auf metallischem Kupfer verrieben, dieses oberflächlich verquecksilbert. Außerdem kann das Quecksilberchlorid leicht durch die weiße Fällung von Quecksilberchlorür oder durch die graue von metallischem Quecksilber erkannt werden, die auf Zusatz von Zinnchlorür entsteht. Endlich kann auch die rothe Fällung von Quecksilberjodid auf vorsichtigen Zusatz von Jodkalium zur Quecksilberchloridlösung als charakteristische Reaction angeführt werden. Auf trockenem Wege ist das Quecksilber am leichtesten durch Glühen mit trockener Soda oder mit Kalk zu erkennen, wobei es als Metall in kleinen charakteristischen Tröpfchen in den kälteren Theil des verwendeten Glüh-

rohres destillirt. Zur Entscheidung, ob in einer Lösung Mercuro- oder Mercuriverbindungen vorliegen, setzt man Salzsäure hinzu und erhält bei Gegenwart von Mercurosalzen einen weißen Niederschlag von Quecksilberchlorür, der, abfiltrirt, gewaschen und mit Ammoniak übergossen, das »schwarze Präcipitat« liefert.

Silber.

Atomgewicht = 107·938, Moleculargewicht unbekannt, Wertigkeit wahrscheinlich = 2, Symbol: Ag*).

Dieses schon seit den ältesten Zeiten bekannte Metall kommt sowohl gediegen als auch in Form von Verbindungen in der Natur vor. Die wichtigsten derselben sind: Schwefelsilber oder Silberglanz, Ag_2S, Silbersulfantimonit oder Rothgiltigerz, Ag_3SbS_3, Silberkupferglanz oder Fahlerz, CuAgS, Hornsilber oder Chlorsilber, AgCl. Fast alle Bleierze enthalten geringe Mengen von Silber und werden, wenn diese selbst nur 0·01 Procent des Bleies betragen, noch auf Silber verarbeitet. Die Hauptmenge des im Verkehre befindlichen Silbers wird von den Silberwerken in Chili, Californien, Mexico, Freiberg in Sachsen, Joachimsthal und Przibram in Böhmen und Schemnitz in Ungarn geliefert.

Die Verarbeitung der Erze erfolgt in verschiedener Weise, je nachdem sie das Silber gediegen oder in Form von Verbindungen enthalten und ist selbst bei gleichartigen Erzen in verschiedenen Ländern nicht immer die gleiche. Nur selten, bei sehr reichen Erzen, kann das in ihnen enthaltene Silber direct ausgeschmolzen werden. Es ist dann meist goldhältig und muß zur Gewinnung des Goldes dem Affinationsprocesse unterworfen werden.

Auch das Amalgamationsverfahren wird selten unmittelbar in Anwendung gebracht, weil das Quecksilber nur das metallische Silber, nicht aber seine Verbindungen, die neben dem Metall in den Erzen enthalten sind, zu lösen vermag. Diese Silberverbindungen müssen durch einen vorbereitenden Proceß zu Metall reducirt werden. In den europäischen Silberwerken setzt man den Erzen $^1/_{10}$ ihres Gewichtes Kochsalz hinzu und röstet sie, wobei Antimon und Arsen sich verflüchtigen und aus vorhandenem Schwefelkies und Kochsalz unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes Natriumsulfat, Eisenchlorid und Schwefeldioxyd, außerdem Kupfersulfat und Ferrisulfat entstehen, welch letztere das Silbersulfid, indem sie selbst in Cupro- und Ferroverbindungen übergehen, zu Silbersulfat oxydiren. Durch noch vorhandenes Kochsalz wird das schwefelsaure Silber in Chlorsilber umgewandelt. Ein anderer Theil der Silberverbindungen wird in das Silberchlorid durch die Wirkung

*) Vom lateinischen Argentum, Silber.

des nebenher entstandenen Eisenchlorides übergeführt, so daß schließlich das ganze Silber der Erze als Chlorverbindung vorhanden ist. Das Röstgut wird, mit Wasser, zerkleinertem Eisen und Quecksilber gemengt, bis 18 Stunden in rotirenden Fässern sich selbst überlassen, wodurch Silber neben anderen Schwermetallen ausgeschieden und vom Quecksilber sofort zu Amalgam gelöst wird. Dieses sammelt sich im unteren Theile der Fässer an, wird geschieden und in Säcken zwischen Brettern ausgepreßt. Als Preßrückstand verbleibt ein unreines, etwa 10—15 Procent Silber enthaltendes Amalgam, welches, der Destillation unterworfen, kupferhältiges Silber (Tellersilber, Anquicksilber) hinterläßt, das einem weiteren Reinigungsprocesse unterworfen werden muß.

Nach dem amerikanischen Amalgamationsverfahren werden die gepochten Erze mit Wasser sehr fein gemahlen, der Schlamm nach Zusatz von 2—5 Procent Kochsalz, durch Pferde oder Maulthiere tüchtig durchgetreten und nach einigen Tagen mit geröstetem Kupferkies, dem Magistral, der wesentlich aus Kupfersulfat besteht, in derselben Weise innig gemengt. Nun wird nach und nach das sechsfache des zu erwartenden Silbergewichtes an Quecksilber hinzugefügt und während eines Zeitraumes von 2—5 Monaten das Durchtreten jeden zweiten Tag wiederholt. Dann wird aus dem Brei in gemauerten Cisternen durch Waschen das Amalgam vom Gesteine geschieden, durch Pressen in Säcken von überschüssigem Quecksilber befreit und der Destillation in luftverdünntem Raume unterworfen. Dieses Verfahren, welches die Anwendung des in Mexico und Chili schwer zu beschaffenden Brennmateriales möglichst umgeht, beruht in letzter Linie darauf, daß Kupferchlorid, aus dem Kupfersulfat des Magistrals durch Kochsalz entstanden, das Schwefelsilber der Erze sowohl wie das darin enthaltene metallische Silber in Chlorsilber umwandelt, das sich mit Quecksilber langsam zu metallischem Silber und Chlorquecksilber umsetzt.

Aus silberhältigen Bleierzen wird durch Schmelzen mit Blei ein silberhältiges Werkblei gewonnen, welches ebenso wie das aus silberhältigem Bleiglanze durch die gewöhnliche Verhüttung erzeugte silberhältige Blei auf Silber verarbeitet wird. Die Abscheidung des Silbers aus dem Blei kann erfolgen: durch das »Treiben«, das Patinsoniren oder durch die Behandlung mit Zink.

Das Treiben besteht im Schmelzen des Bleies bei Luftzutritt, wobei sich Bleioxyd bildet, das theilweise von dem porösen Material des Herdes (Kalkmergel und Knochenasche) aufgesaugt wird, theils durch eine Oeffnung in der Herdsohle in dem Maße, als es sich bildet, abfließt. Schließlich bleibt das gesammte Silber des in Arbeit genommenen Werkbleies, von einer dünnen Schichte Bleiglätte überzogen, zurück. Das Entstehen und späterhin das Verschwinden dieser letzten Bleioxydschichte gibt sich durch ein eigenthümliches Farbenspiel, das »Blicken« des Silbers, zu erkennen, welches das Ende der Operation anzeigt. Das so gewonnene Silber heißt Blicksilber.

Das Patinsoniren wird bei Werkblei angewendet, welches weniger als 0·12 Procent Silber enthält und darum nicht mehr treibwürdig ist. Es ist wesentlich ein Concentrationsverfahren, welches darauf beruht, daß bei gleichmäßiger langsamer Abkühlung von silberhältigem Blei vorerst silberfreies, dann sehr silberarmes Metall in Kryställchen sich ausscheidet, welche vermittelst eines durchlöcherten Löffels herausgeschöpft werden können, während eine relativ silberreiche Bleilegirung mit 0·5—1·5 Procent Silber und darüber am längsten flüssig bleibt. Indem man das herausgeschöpfte, sehr silberarme Blei nochmals schmilzt und die während des Erstarrens zuerst sich abscheidenden Antheile von den leichter flüssigen trennt, gewinnt man selbst aus dem silberarmen Metall noch eine zweite Menge silberreicher Legirung. Diese, das »Reichblei«, wird der Treibarbeit unterworfen, während das »Armblei« mit 0·001—0·003 Procent Silber als Blei in den Handel kommt.

Behufs Entsilberung des Werkbleies vermittelst Zink setzt man zum geschmolzenen Metalle 5 Procent geschmolzenen Zinkes hinzu, rührt gut um und läßt stehen, bis das Zink an der Oberfläche zu einer Kruste erstarrt, die man abhebt. Der abgehobene Antheil enthält, mit Zink legirt, alles Silber. Das Zink kann nach Zusatz von etwas Blei zusammen mit diesem durch Treiben oder durch Einwirkung von Wasserdampf in der Glühhitze als Zinkoxyd und noch auf verschiedene andere Weise entfernt werden.

Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Silber enthält immer circa 5 Procent fremder Metalle. Sind diese vorwiegend nichts anderes wie Blei, so wird das Silber einfach auf kleineren Treibherden (Capellen) der Cupellation (Treibarbeit) unterworfen. Bestehen aber die Verunreinigungen aus anderen Metallen als Blei, so erfolgt die Cupellation erst nach Zusatz einer gewissen Menge dieses Metalles. Man nennt diese letzte Reinigung des Silbers das »Feinbrennen«. Die beim Feinbrennen entstehende Glätte wird nicht abfließen gelassen, sondern bloß durch das poröse Material der »Capelle«, in welcher das geschmolzene Metall der Wirkung des Gebläsefeuers ausgesetzt ist, aufgesaugt.

Chemisch reines Silber (Feinsilber) wird aus dem weniger reinen, meist kupferhältigen, durch Auflösen in Salpetersäure, Ausfällen als Chlorsilber und Schmelzen des getrockneten $Ag\,Cl$ mit Potasche in compacter Form gewonnen. In pulveriger Form erhält man es durch Eintragen von Silbersulfat in eine heiße Eisenvitriollösung oder auch, indem man Chlorsilber mit verdünnter Salzsäure und Zink zusammenbringt:

$$2\,Ag\,Cl + K_2\,CO_3 = 2\,Ag + O + CO_2 + 2\,K\,Cl,$$

$$Ag_2\,SO_4 + Fe_2\,(SO_4)_2 = Fe_2\,(SO_4)_3 + 2\,Ag,$$

$$2\,Ag\,Cl + Zn = 2\,Ag + Zn\,Cl_2.$$

Das Feinsilber ist von rein weißer Farbe und zeichnet sich durch seine außerordentliche Politurfähigkeit aus. Es ist weicher als Kupfer, aber härter als Gold. In Bezug auf Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit wird es

nur noch vom Golde übertroffen. Diese Eigenschaften werden durch einen Gehalt an Gold erhöht, durch geringen Kupfergehalt nicht verändert, durch andere Stoffe aber beträchtlich herabgesetzt, besonders durch Blei, Antimon und Selen. Mit Kohle geschmolzenes Silber läßt sich weder hämmern noch walzen, es bekommt dabei Risse und Sprünge. Hingegen ist das Umschmelzen in Graphittiegeln nach dieser Richtung hin unschädlich. Geschmolzenes Silber absorbirt Sauerstoff und entläßt ihn unmittelbar vor dem Erstarren unter Umherspritzen und einem eigenthümlichen Geräusche, dem »Spratzen«. In der Temperatur des Knallgasgebläses verflüchtigt sich das Silber in Form eines hellblauen Dampfes. Das specifische Gewicht des Silbers beträgt 10·5 und wird durch Hämmern auf 10·6 erhöht. Sein Schmelzpunkt liegt bei 916°.

Die Verwendungen des Silbers — meist mit Kupfer oder Gold legirt, weil Feinsilber zu weich ist — sind zu bekannt, als daß näher darauf eingegangen werden müßte.

Der Gehalt der Silberlegirungen an Feinsilber wird in Tausendtheilen angegeben, so daß beispielsweise die Bezeichnung $^{900}/_{1000}$ anzeigt, daß 1000 Theile der betreffenden Legirung bloß 900 Theile Feinsilber enthalten. Der Feingehalt der Silbermünzen (Korn) und das Gewicht derselben (Schrot) bestimmen den jeweiligen Münzfuß eines Landes.

Von großer Wichtigkeit für den Silberverkehr sind selbstverständlich die Silberproben, die zur Bestimmung des Feingehaltes eines vorliegenden Silbererzes oder einer Silberlegirung anzustellen sind. Man unterscheidet folgende: die Silberprobe auf trockenem Wege oder die Cupellation, die Probe auf nassem Wege oder die Titrirmethode von Gay-Lussac und die hydrostatische Silberprobe.

Die Cupellation besteht im Zusammenschmelzen der gewogenen Silberprobe mit Blei, dessen Menge sich nach dem schon vorher durch die Strichprobe beiläufig ermittelten Silbergehalte des Probeobjectes richtet, und Wägung des nach dem Treiben zurückgebliebenen Silberkornes. Gewöhnlich werden gleichzeitig zwei Proben gemacht, die im Silberwerte mindestens bis auf $^{1}/_{1152}$ übereinstimmen müssen. Die vorgängige Strichprobe besteht darin, daß man die Farbe des auf Kieselschiefer mit der Probe erzeugten Striches mit dem Aussehen anderer Striche vergleicht, welche mit Probirnadeln aus Legirungen mit bekanntem Silbergehalte gemacht wurden. Durch große Uebung kann man die Strichprobe auf einen sehr hohen Grad von Genauigkeit bringen. Indes ist nicht zu vergessen, daß die Oberfläche sehr vieler Silbergegenstände durch das »Ansieden« oft silberreicher gemacht ist als das Innere.

Die Gay-Lussac'sche Probe beruht auf der genauen Ausfällung des Silbers als Chlorsilber aus der salpetersauren Lösung der gewogenen Silberprobe vermittelst einer Kochsalzlösung, von welcher genau bekannt ist,

wie viel Silber ein Kubikcentimeter derselben zu fällen imstande ist. Man hört mit dem Zusatze der in einer Burette befindlichen Chlornatriumlösung auf, wenn der letzte zugesetzte Tropfen keine neue Trübung hervorruft. Diese Methode gibt noch $^1/_{20}$ Procent Silber an.

Die hydrostatische Probe endlich gründet sich auf die Ermittelung des specifischen Gewichtes der Probe und Vergleichung des gefundenen Wertes mit den in Tabellen geordneten bekannten specifischen Gewichten der Silberkupferlegirungen bekannten Gehaltes. Da jedoch das specifische Gewicht nicht bloß vom Silber- und Kupfergehalte, sondern auch von der mechanischen Behandlung (Prägung, Hämmern, Walzen), der das Metall unterworfen worden war, abhängt, sind die Grundlagen der hydrostatischen Methode als nicht gerade sicher zu bezeichnen.

Die Versilberung unedler Metalle erfolgt durch das Plattiren, durch Feuerversilberung, durch Versilberung auf kaltem Wege, durch Silbersud oder vermittelst des galvanischen Verfahrens. Kupfer wird plattirt, indem man dasselbe durch Eintauchen in Silbernitratlösung oberflächlich mit einer sehr dünnen Schichte Silber überzieht, um die Adhärenz einer nachher darauf gelegten Silberplatte zu erhöhen, Glühen der zusammengelegten Kupfer- und Silberplatte, und Strecken vermittelst eines Walzwerkes. Bei der Feuerversilberung wird auf den zu versilbernden Metallgegenstand Silberamalgam aufgetragen und das Quecksilber in der Hitze verdampft. Auf kaltem Wege wird versilbert, indem man die gut gereinigte metallische Oberfläche vermittelst eines Korkes mit einem wässerigen Brei, bestehend aus gleichen Theilen Chlorsilber und Kochsalz, $^2/_3$ Theilen Kreide und 2 Theilen Potasche anreibt, bis sich eine genügend starke Silberschichte gebildet hat. Soll Eisen versilbert werden, so muß es vorerst mit einer Schichte Kupfer überzogen werden. Der Silbersud besteht im Eintauchen des zu versilbernden Metalles in eine heiße Lösung von gleichen Theilen Weinstein und Kochsalz mit $^1/_4$ Theil Chlorsilber. Als Silberbad bei der galvanischen Versilberung dient eine Auflösung von Chlorsilber in Cyankalium. Zur spiegelnden Versilberung von Glas dient die reducirende Einwirkung von gewissen organischen Substanzen wie Aldehyd, Weinsäure oder Traubenzucker auf ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte oder in gelinder Wärme.

Das dunkle, sogenannte oxydirte Silber wird erzeugt, indem man den blanken Silbergegenstand in eine Schwefelalkalilösung taucht, wodurch ein schwarzer Ueberzug von Schwefelsilber gebildet wird. Will man braun oxydirtes Silber erhalten, so taucht man das Object in ein Gemenge von Kupfervitriol- und Salmiaklösung, wodurch oberflächlich Chlorsilber entsteht, welches durch die Wirkung des Lichtes braun wird.

Bei den Verbindungen des Silbers können wir uns kurz fassen, nachdem schon gelegentlich früher bemerkt worden ist, in welcher Weise

Halogensilber durch Fällung einer Silbernitratlösung vermittelst löslicher Halogenide dargestellt, und in welcher Weise Chlor-, Brom- und Jodsilber in der Photographie verwendet wird.

Das Silberoxyd, Ag_2O, ein brauner, pulveriger Niederschlag, der sich bereits im Lichte und vollständig beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff zersetzt, wird aus Silbernitrat durch Fällung mit Kalilauge gewonnen. Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht daraus eine stickstoffhältige schwarze Verbindung, Berthollet's Knallsilber, welches schon durch schwache Reibung oder Erwärmung unter heftiger Explosion zu Silber, Wasserdampf und Stickstoff zersetzt wird. Gleichfalls sehr explosive Verbindungen entstehen durch Auflösen von metallischem Silber in Salpetersäure bei Gegenwart von Alkohol.

Durch Fällung von Silbernitrat mit Natriumcarbonat erhält man kohlensaures Silber, ein gelbes, am Lichte sich schwärzendes Pulver, das schon beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd und Silberoxyd zerfällt. Da phosphorsaures (eigelb), arsensaures (braun), arsenigsaures (gelb), chromsaures Silber (roth) in Wasser unlöslich sind, ergibt sich die Darstellung dieser Verbindungen von selbst.

Bei der Gewinnung aller Silberpräparate geht man vom Silbernitrat, $AgNO_3$, aus. Dieses, ein in Wasser sehr leicht lösliches, schön krystallisirtes Salz wird durch Auflösen von reinem Silber in Salpetersäure und Eindampfen bis zur Krystallisation erhalten. Es bildet wasserhelle, tafelförmige Krystalle des rhombischen Systems. Es läßt sich unzersetzt schmelzen und kommt so in Stangenform als Höllenstein oder Lapis infernalis in den Handel. Der Höllenstein dient den Aerzten als Aetzmittel. Seine wässerige Lösung bildet ein viel gebrauchtes Reagens auf Halogenverbindungen. In Berührung mit organischen Substanzen scheidet es schwarzes, fein vertheiltes Silber aus; es dient daher zum Zeichnen der Wäsche und in der Kosmetik zum Schwarzfärben der Haare.

Das schwefelsaure Silber, Ag_2SO_4, ist ein in Wasser sehr schwer löslicher krystallinischer Körper, der entweder durch Erhitzen von metallischem Silber mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Fällung von Silbernitrat mit Natriumsulfat gewonnen wird.

Das Schwefelsilber, Ag_2S, bekannterweise durch Schwefelwasserstoff aus Silbersalzen auf nassem oder vermittelst Schwefel aus dem Metall auf trockenem Wege darstellbar, findet bei der Herstellung des Niello Anwendung. Man bezeichnet damit jene Silberwaaren, welche, gravirt, die vertieften Stellen der Zeichnung mit einem Gemenge aus Kupfer, Blei, Silber und Schwefel, das eingeschmolzen wird, ausgefüllt enthalten. Die dunkle Zeichnung wird demnach aus einem Gemenge der Sulfide der genannten Metalle gebildet.

Das Silber ist in seinen Verbindungen leicht durch den weißen käsigen Niederschlag von Chlorsilber zu erkennen, welcher aus silberhältigen Lösungen

auf Zusatz von Salzsäure entsteht, in Ammoniak sich sehr leicht zu dem bereits einmal erwähnten Chlorsilberammoniak*) löst und aus der ammoniakalischen Lösung durch Zusatz von Säure wieder ausgefällt wird.

Gold- und Platingruppe.

Gold.

Atomgewicht = 197·2, Moleculargewicht unbekannt, Wertigkeit anscheinend = 3, Symbol: Au**).

Das Gold findet sich in der Natur, in älteren Gesteinsformationen eingesprengt, fast ausschließlich gediegen vor. In geringer Menge kann es fast in jedem Flußsande nachgewiesen werden. Das siebenbürgische Schrifterz ist ein Goldtellurid. Kleine Mengen Goldes finden sich endlich in vielen Eisenkiesen und Bleierzen.

Um das gediegene Gold abzuscheiden, wird der goldführende Sand oder das zerkleinerte goldhältige Erz der Wirkung bewegten Wassers ausgesetzt, welches die relativ leichten Sand- und Gesteinspartikelchen wegschwemmt, das schwere Gold aber zurückläßt. Dieses Waschgold enthält meist neben anderen Metallen Silber und Kupfer. Durch Behandlung mit Salpetersäure (Scheidewasser), welche die verunreinigenden Metalle, nicht aber das Gold löst, werden die Begleiter des Goldes von diesem geschieden. Das Silber kann auch durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure als Silbersulfat vom unverändert zurückbleibenden Golde getrennt werden, aber nur dann, wenn höchstens $^1/_4$ der Legirung aus Gold besteht. Denn goldreichere Silberlegirungen werden von Schwefelsäure schwer oder gar nicht angegriffen. Man schmilzt daher gewöhnlich das von Silber zu befreiende Gold mit $^3/_4$ seines Gewichtes Silber zusammen und extrahirt dann mit heißer Schwefelsäure — Scheidung durch die Quart.

Chemisch reines Gold ist nicht viel weniger weich wie Blei, besitzt das specifische Gewicht 19·32, ist das dehnbarste aller Metalle und läßt in Form seiner dünnsten Blättchen, des Blattgoldes, das Licht mit grüner Farbe durch. Die gelbe Farbe des Goldes, sowie seine Dehnbarkeit, wird schon durch sehr geringe Mengen anderer Metalle geändert. Nur Kupfer und Silber beeinträchtigen die Dehnbarkeit nicht, während sie seine Härte beträchtlich erhöhen. Das Gold schmilzt bei 1037° und leuchtet im geschmolzenen Zustande mit meergrüner Farbe. Den chemischen Agentien gegenüber ist es äußerst widerstandsfähig; nur Königswasser und Chlor greifen dasselbe an. In beiden Fällen entsteht Goldchlorid, $AuCl_3$, aus dessen wässeriger Lösung durch Zusatz von Reductionsmitteln, wie Eisenvitriol,

*) Seite 208.

**) Vom lateinischen Aurum, Gold.

schwefeliger Säure, Oxalsäure, das Metall entweder in äußerst fein vertheilter Form als braunes Pulver oder in glänzenden Kryställchen chemisch rein abgeschieden wird. Das Gold wird wegen seiner Weichheit nicht rein, sondern mit anderen Metallen — Kupfer oder Silber — legirt verarbeitet.

Der Goldgehalt wurde früher nach Karat und Grain angegeben.*) Unter 18karätigem Golde verstand man demnach eine Legirung, die in je einer Mark 18 Karat Gold und 6 Karat Kupfer enthielt. Man unterscheidet die rothe Karatirung, wenn die Legirung vermittelst Kupfer, die weiße, wenn sie vermittelst Silber, und die gemischte, wenn sie vermittelst beider Metalle hergestellt war. Für minderwertige Waaren wird in der Regel 6karätiges Gold (Jou-Jou-Gold), für gute Goldwaaren 18—22karätiges verwendet. Die österreichischen Ducaten haben einen Feingehalt von 23 Karat 9 Grain. In neuerer Zeit wird auch der Feingehalt des Goldes in Tausendsteln angegeben. Die deutschen Goldmünzen enthalten $^{900}/_{1000}$ Gold. Zehn Mark im Gewichte von 3·982 Gramm enthalten demnach 3·585 Gold und den Rest als Kupfer. Die Kupfergoldlegirungen zeigen im rohen Zustande oder nach dem Poliren eine röthliche, die Silbergoldlegirungen eine blaßgelbe Farbe. Um ihnen den hochgelben Ton des reinen Goldes zu verleihen. werden sie in »Goldfarbe« bei Kochhitze gefärbt. Diese Flüssigkeit enthält Kochsalz, Salpetersäure und Salzsäure, und wirkt wie eine verdünnte Königswasserlösung. Sie löst etwas Gold auf, welches sich infolge der Wirkung des fremden Metalles oberflächlich auf den Gegenständen wieder niederschlägt. So wird ein feines Häutchen von reinem Golde gebildet, welches die schöne Farbe hervorruft.

Zur Ermittelung des Feingehaltes bedienen sich die Goldarbeiter des Probirsteines und der Probirnadeln und ziehen aus dem Aussehen des Striches und daraus, ob er durch verdünntes Königswasser verschwindet oder nicht, einen Schluß auf die Echtheit und die Menge des Goldes in der Legirung.

Genauer ist die Goldprobe durch Cupellation. Man schmilzt zu diesem Behufe die gewogene Probe mit dem gleichen Gewichte Silber und dem zehnfachen an Blei zusammen und treibt das Blei in ähnlicher Weise, wie wir dies bei der Cupellation des Silbers gesehen haben, ab. Das silberhältige Goldkorn wird, durch Salpetersäure vom Silber befreit, geglüht und gewogen.

Zum Vergolden bedient man sich entweder des Blattgoldes,**) der nassen Vergoldung, der Feuervergoldung oder des galvanischen Verfahrens. Die Gegenstände, welche mit Blattgold vergoldet werden sollen, werden mit einem Firniß oder mit Leim, welchem Bleiweiß oder Kreide zugesetzt ist, überstrichen und dann mit dem Blattgolde belegt. Eiserne Gegenstände

*) 1 Karat = $^1/_{24}$ Mark, 1 Grain = $^1/_{12}$ Karat, 1 Mark = $^1/_2$ Pfund.

**) D. i. ungemein dünngehämmertes Goldblech, dessen Dicke kaum $^1/_{400000}$ mm beträgt.

müssen zuerst mit Salpetersäure geätzt, dann bis zum Blauanlaufen erhitzt werden. Das Blattgold wird in der Hitze aufgelegt. Die Plattirung von Messing und anderen Legirungen besteht darin, daß man die Bleche, mit Gold belegt, heiß durch ein Walzwerk laufen läßt. Die Vergoldung auf kaltem, trockenem Wege von Kupfer, Messing oder Silber wird vorgenommen, indem man Goldzunder vermittelst eines in Salzwasser getauchten Korkes auf die gereinigte und polirte Metalloberfläche aufreibt. Goldzunder ist ein Gemenge von feinvertheiltem Golde und Kohle, welches gewonnen wird, indem man mit Goldchlorid getränkte Leinwand in trockenem Zustande verkohlt. Vergoldung auf nassem Wege findet statt, indem man die Gegenstände in eine verdünnte Goldchloridlösung taucht oder in ein heißes Gemenge von verdünnter Goldchloridlösung und Natriumcarbonatlösung. Eisen und Stahl müssen dabei vorerst verkupfert werden. Wenn man sie direct vergolden will, taucht man sie in eine Auflösung von Goldchlorid und Aether. Sehr gut soll sich zur nassen Vergoldung auch eine gemischte Lösung von Goldchlorid und Natriumpyrophosphat eignen. Die Feuervergoldung wird in ähnlicher Weise ausgeführt wie die Feuerversilberung. Soll die Vergoldung glänzend ausfallen, so wird nachher polirt, soll sie matt werden, so wird der vergoldete Gegenstand mit einem Gemenge von Alaun und Kochsalz erhitzt und in kaltes Wasser getaucht. Durch Decken der Stellen, welche später polirt werden sollen, vermittelst eines Gemenges von Kreide, Zucker und Gummilösung kann auch bloß stellenweise mattirt werden. Die Mattirung gründet sich auf die Entwicklung von Chlor beim Erhitzen der oben erwähnten Salzmischung und auf die oberflächliche Aetzung der Goldschichte durch das Halogen.

Das Gold bildet zwei Reihen von Verbindungen. Auroverbindungen: Goldchlorür, $Au\,Cl$, Goldjodür, $Au\,J$, Goldoxydul, $Au_2\,O$, und Auriverbindungen: Goldchlorid, $Au\,Cl_3$, Goldoxyd, $Au_2\,O_3$, Goldhydroxyd oder Goldsäure, $Au\,(OH)_3$, und Goldsulfid, $Au_2\,S_3$.

Das Goldchlorür, ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver, beim Erhitzen in metallisches Gold und Chlor zerfallend, entsteht aus Goldchlorid durch Erwärmen auf 180° C. Das Goldjodür scheidet sich auf Zusatz von Jodkalium zu Gold-chlorid neben freiem Jod aus:

$$Au\,Cl_3 + 3\,KJ = Au\,J + J_2 + K\,Cl.$$

Goldoxydul entsteht durch Wechselwirkung von Aetzkali auf Goldchlorür, als dunkelviolettes Pulver, das schon bei 250° in Gold und Sauerstoff zerfällt und in Salzsäure sich als Goldchlorid unter Rücklassung der Hälfte seines Metalles im freien Zustande löst.

Das Goldchlorid wird durch Auflösen von Gold in Königswasser oder durch Einwirkung von Chlor auf Gold gewonnen. Seine wässerige Lösung, mit überschüssiger Magnesia versetzt, liefert ein braunes Pulver, das beim Ausziehen mit concentrirter Salpetersäure braunes Goldoxyd, mit ver-

dünnter Salpetersäure gelbrothes Goldhydroxyd, $Au(OH)_3$, oder Goldsäure hinterläßt. Das letztere löst sich in Kalilauge zu Kaliumaurat, $AuO_2K + 3H_2O$, das beim Verdampfen der Lösung in hellgelben Nadeln zurückbleibt. Durch Fällung der Lösungen der Alkaliaurate mit den Lösungen der Salze anderer Metalle erhält man die entsprechenden goldsauren Salze als unlösliche, meist braune Niederschläge.

Das Goldsulfid wird als schwarzer Niederschlag durch Schwefelwasserstoff aus einer angesäuerten Goldchloridlösung gefällt und schließt sich, da es in Alkalisulfiden unter Bildung von Salzen der Sulfogoldsäure löslich ist, in diesem Verhalten dem Arsen, Antimon und Zinn an.

In der Glas- und Porzellanmalerei wird zur Erzeugung einer prachtvollen, rubinrothen Färbung der sogenannte Cassius'sche Goldpurpur verwendet, ein brauner Niederschlag, der durch Zusatz von Zinnchlorür zu einer Goldchloridlösung gewonnen wird und allem Anscheine nach aus fein vertheiltem metallischem Golde und Zinnsäure besteht.

Aehnlich wie das Knallsilber entsteht auch das Knallgold durch Einwirkung von Ammoniak auf das Oxyd. Es ist ein brauner Körper, welcher durch Erhitzen oder Schlag heftig explodirt.

Zur Erkennung des Goldes dient das oben geschilderte Verhalten seines Sulfides und die Fähigkeit der daraus durch Königswasser entstehenden Goldchloridlösung, mit Eisenvitriol metallisches Gold fallen zu lassen, welches unter dem Polirstahle den charakteristischen Goldglanz annimmt.

Platin.

Atomgewicht = 194·3, Moleculargewicht unbekannt, Wertigkeit = 4, Symbol: Pt.

Es findet sich zusammen mit den anderen Platinmetallen in metallischen Körnern in angeschwemmtem Sande im Ural, auf Sumatra, in Californien und Australien. Durch Waschen von den erdigen Beimengungen befreit, enthalten diese sogenannten Platinerze bis 80 Procent Platin, bis 7 Procent Iridium, bis 2 Procent Palladium und bis 1·5 Procent Osmium und Ruthenium, daneben auch Gold, Kupfer und Eisen. Man entzieht ihnen vorerst durch verdünntes Königswasser das Gold, behandelt sie dann mit concentrirtem Königswasser behufs Auflösung von Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium und theilweise von Iridium und fügt zur erhaltenen Lösung Salmiak hinzu, wodurch Platin und Iridium als Doppelverbindungen ihrer Chloride mit Ammoniumchlorid in Form eines gelben Niederschlages gefällt werden. Dieser wird beim Glühen zu schwammigem, iridiumhältigem Platin, Chlorammonium und freiem Chlor zersetzt.

Früher wurde dieser Platinschwamm direct zur Anfertigung von Platingegenständen verwendet, indem man ihn in Formen preßte und in

glühendem Zustande hämmerte. Bei der Schweißbarkeit des Platins wurden so die lockeren Partikel des Schwammes zu einer compacten Masse vereinigt. Gegenwärtig wird das schwammige Platin vermittelst des Knallgasgebläses in Kalktiegeln geschmolzen. Der Iridiumgehalt erhöht die Widerstandsfähigkeit des Platins gegenüber den chemischen Agentien und ist daher seiner Verwendbarkeit zu chemischen Geräthschaften zuträglich.

Die Gewinnung von vollkommen reinem Platin aus dem iridiumhältigen erfolgt durch abermalige Ueberführung desselben in Platinchlorid Eindampfen, Erhitzen des Rückstandes auf 125°, wobei Iridiumchlorid in unlösliches Chlorür übergeht, Ausziehen mit Wasser und Fällung mit einer ungenügenden Menge Salmiak. Dabei fällt reiner Platinsalmiak, $Pt(NH_4)_2Cl_6$, heraus, der, geglüht, das reine Metall liefert.

In sehr fein vertheilter Form als schwarzes pulveriges Platinmoor, gewinnt man das Element, indem man Platinchloridlösung mit Zucker und Natriumcarbonat kocht. Platinschwamm, besonders aber Platinmoor, sind ausgezeichnet durch ihre Fähigkeit, große Mengen Sauerstoff — bis zu 250 Volume — in ihren Poren zu verdichten und mittelst derselben starke Oxydationswirkung auszuüben. Wasserstoff, Leuchtgas, absoluter Alkohol entzünden sich, mit sauerstoffhältigem Platinmoor zusammengebracht, von selbst; Schwefeldioxyd verbindet sich bei Gegenwart von Platinschwamm mit Sauerstoff in der Hitze zu Schwefeltrioxyd, viele organische Körper werden durch dasselbe Agens in ihre sauerstoffreicheren Abkömmlinge verwandelt.

Das metallische Platin besitzt eine ins Graue spielende, weiße Farbe und das specifische Gewicht 21·4. Es zeichnet sich durch sehr große Zähigkeit und Geschmeidigkeit aus und läßt sich daher zu sehr feinen Drähten ausziehen und zu dünnem Blech walzen. In der Glühhitze ist es weich und schweißbar und merkwürdigerweise durchlässig gegen Wasserstoff. Es schmilzt im Knallgasgebläse zwischen 1700 und 1800°, absorbirt, ähnlich wie das Silber, in geschmolzenem Zustande Sauerstoff und entläßt ihn beim Erstarren unter »Spratzen«. Es wird nur von Chlor entwickelnden Flüssigkeiten angegriffen und eignet sich daher ganz besonders zur Herstellung von Tiegeln, Schalen, Blech und Draht für chemische Operationen.

Die wichtigste seiner Verbindungen, das Platinchlorid, $PtCl_4$, wird durch Einwirkung von Chlor auf fein vertheiltes Platin gewonnen. Jenes sogenannte Platinchlorid, das durch Auflösung des Metalles in Königswasser und Entfernung der überschüssigen Salpetersäure durch Abdampfen unter wiederholtem Zusatze von Salzsäure in Form brauner zerfließlicher Krystalle gewonnen wird, ist eigentlich kein Platinchlorid, sondern eine Verbindung dieser Substanz mit zwei Molecülen Chlorwasserstoff von der Zusammensetzung $PtCl_6H_2$. Die Wasserstoffatome dieser Platinchloridchlorwasserstoffsäure sind durch Metallatome ersetzbar. So entsteht durch Zusammenbringen der Verbindung mit Chlorkalium das Kaliumplatinchlorid, $PtCl_6K_2$, mit Chlorammonium das Ammoniumplatinchlorid, $PtCl_6(NH_4)_2$.

Eine chlorärmere Platinverbindung ist das Platinchlorür, $PtCl_2$, welches durch Erhitzen des Chlorides auf 200° als grünes, in Wasser unlösliches Pulver entsteht. Platinchlorid und Platinchlorür können als Typen der beiden existirenden Reihen von Platinverbindungen, der Platini- und Platinoverbindungen angesehen werden.

Das periodische oder das natürliche System der Elemente.

Es wurde bereits an entsprechender Stelle darauf hingewiesen, daß die Eintheilung der Elemente in Nichtmetalle und in Metalle der wissenschaftlichen Grundlage entbehre. Ohne auf die anderen Versuche einer rationelleren Eintheilung der Elemente die zu verschiedenen Zeiten gemacht wurden, näher einzugehen, wollen wir in Folgendem als Schluß der unorganischen Chemie dem Leser das gleichzeitig und unabhängig von einander von Lothar Meyer und Mendelejeleff aufgestellte sogenannte periodische System der Elemente vorführen, welches, wiewohl noch nicht ganz ausgebaut und stellenweise lückenhaft, doch zur wichtigen Erkenntniß geführt hat, daß die chemischen und selbst die physikalischen Eigenschaften der Elemente Größen darstellen, die in einer ganz bestimmten Weise von den Werten der Atomgewichte abhängen, daß weiterhin zwischen den Atomgewichten aller Elemente und den von ihnen abhängigen Eigenschaften eine innere Beziehung obwaltet, welche mit voller Bestimmtheit darauf hindeutet, daß die sich uns als verschiedene einfache Substanzen darstellenden Elemente nichts anderes sind als Erscheinungsformen ein und derselben, ihrem Wesen nach noch unbekannten Urmaterie. Es muß allerdings auch zugegeben werden, daß uns die Ursache, welche die unbekannte Urmaterie in die Form eines bestimmten Elementes gebracht hat und sie veranlaßt, darin zu verharren, gerade so wenig bekannt ist als dieser Urstoff selbst. Das periodische System ist aber nicht als etwas Fertiges zu betrachten, sondern als ein speculativer, der Vervollkommnung fähiger Versuch, die Verschiedenartigkeit der chemischen Phänomene unter einem einheitlichen Gesichtspunkte zusammenzufassen. Die an manchen Punkten zutage tretende Unvollkommenheit dieses Versuches ist unter anderem auf zweierlei Ursachen zurückzuführen: Auf die bei sehr vielen Elementen aus technischen Gründen mangelhafte Ermittelung des Atomgewichtes und auf den Umstand, daß uns allem Anscheine nach noch nicht alle Elemente bekannt sind. Das System weist daher Lücken auf. Man war im Geiste dieser Anordnung der Elemente imstande vorherzusagen, daß an jenen Stellen, wo sich diese Lücken in der Reihe der Grundstoffe vorfinden, noch zu entdeckende Elemente, mit bestimmtem Atomgewichte und mit bestimmten Eigenschaften begabt, stehen werden. Zwei dieser Vorhersagen sind in glänzender Weise in Erfüllung gegangen. Das periodische System forderte neben Anderem die Existenz eines zinnähnlichen Elementes mit einem Atomgewichte, welches etwas größer ist als 70, und eines zweiten dem Indium und Thallium ähnlichen Elementes mit einem sich in der Nähe von 70 bewegenden Atomgewichte, ohne daß diese Elemente damals bekannt waren. In der That wurden sie in der Folge entdeckt und entsprachen fast in allen Stücken der Forderung des periodischen Systems. Es sind dies das von Clemens Winkler entdeckte Germanium mit dem Atomgewichte 72 und das von Lecoq de Boisbaudran aufgefundene Gallium mit dem Atomgewichte 70. Die Vorhersage und nachfolgende Entdeckung dieser beiden Elemente wurde mit Recht der staunenswerten, von Leverrier auf Grund seiner Rechnungen vorhergesagten Entdeckung des Planeten Neptun an die Seite gestellt.

Das Grundprincip des periodischen Systems beruht in der einfachen Aenderung der Elemente nach steigendem Atomgewichte, wobei allerdings der Wasserstoff außerhalb des Systems steht, so daß das erste Glied der Reihe Lithium mit dem Atomgewichte 7, das letzte Uran mit dem Atomgewichte 240 ist. Uebersieht man diese Reihe, so stellt sich

heraus, daß jedesmal, so oft sich das Atomgewicht um eine bestimmte Größe, um 16 Einheiten, geändert hat, Elemente mit ähnlichen Eigenschaften wiederkehren. Man nennt die Gruppe von Elementen, innerhalb welcher die Eigenschaften ihrer Glieder sich stufenweise ändern, um dann nach dem letzten Gliede wieder den des Anfangsgliedes nahe zu kommen, eine Periode. Wir wollen die Vorstellung an die ersten beiden Perioden des natürlichen Systems fixiren. Die erste Periode umfaßt die Elemente:

Li (7), Be (9), B (11), C (12), N (14), O (16), Fl (19) die zweite die Grundstoffe Na (23), Mg (24), Al (27), Si (28), P (31), S (32), Cl (35.4).

Wir erinnern uns, daß das Lithium und Natrium, die Anfangsglieder dieser Perioden, Be und Mg, die zweiten Glieder, und in derselben Weise B und Al, C und Si, N und P, O und S, Fl und Cl wirklich chemisch und physikalisch zahlreiche, sehr weit gehende Analogien aufweisen. Wir bemerken ferner innerhalb einer jeden Periode eine stufenweise regelmäßige Veränderung der Eigenschaften. Es stehen rechts Grundstoffe von metallischem, elektropositivem Charakter, links solche von nichtmetallischem, elektronegativem Typus. Es nimmt die Wertigkeit gegen Wasserstoff oder Halogen von Li bis zur Mitte der Periode, dem C, gradatim von 1 bis 4 zu und dann ebenso auf der anderen Seite der Periode ab. Die Wertigkeit gegen Sauerstoff hingegen nimmt, so weit die Kenntniß der Sauerstoffverbindungen reicht, vom Anfangsglied der Periode bis zum Endgliede fortwährend zu, was namentlich in der zweiten Periode deutlich hervortritt, wo sie beim Chlor aus der Ueber-Chlorsäure abgeleitet, den Wert 7 erreicht. Aber auch die physikalischen Eigenschaften unterliegen innerhalb der Periode einem regelmäßigen Wechsel, z. B. die specifischen Gewichte der freien Elemente:

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0·67	1·7	2·5	2·5	2·0	1·9	1·3

Die beiden besprochenen Perioden werden gewöhnlich als die kleinen bezeichnet. Ihnen folgen die zwei großen Perioden 3 und 4. Diesen schließen sich die Perioden 5 und 6 an, in welchen Lücken fehlender Elemente, die noch ihrer Entdeckung harren, vorhanden sind. Möglicherweise werden die Glieder dieser Gruppe bei fortschreitender Kenntniß der hierher gehörigen Elemente, von denen viele nur mangelhaft studirt sind, zu einer großen Periode sich vereinigen lassen. In der siebenten Reihe dieser Zusammenstellung sind vorläufig nur zwei Elemente bekannt.

1. Li, Be, B, C, N, O, Fl,
2. Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl,

3.	K,	Ca,	Sc,	Ti,	V,	Cr,	Mn,	Fe,	Co,	Ni,	Cu,	Zn,	Ga,	Ge,	As,	Se,	Br,
4.	Rb,	Sr,	Y,	Zr,	Nb,	Mo,	—	Ru,	Rh,	Pd,	Ag,	Cd,	In,	Sn,	Sb,	Je,	J,
{5.	Cs,	Ba,	La,	Ce,	Di,	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
{6.	—	—	Yb,	—	Ta,	W,	—	Os,	Ir,	Pt,	Au,	Hg,	Pt,	Pb,	Bi,	—	—
7.	—	—	—	Th,	—	Ur,	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Wie in der ersten und zweiten zeigt sich auch in jeder der Reihen 3—7 Heterologie, d. i. stufenweise Aenderung der Eigenschaften bei den nebeneinander stehenden Gliedern jeder Periode, und Homologie, d. i. Aehnlichkeit der Eigenschaften bei den übereinanderstehenden Grundstoffen der verschiedenen Perioden.

Vergleichen wir die Perioden 3—6 mit der 1. und 2., so fällt uns auf, daß die ersten 7 Glieder der großen Perioden mit den entsprechenden Elementen der kleinen homolog sind,*) daß dann drei Glieder folgen, die keinerlei Analogie mit Grundstoffen der beiden ersten Perioden aufweisen, aber von da ab **) wieder Elemente zu stehen kommen, die den correspondirenden in den Reihen 1 und 2 ähnlich sind. Jede der großen Perioden zerfällt daher, wenn man die drei mittleren vorläufig ausscheidet, in zwei kleinere Perioden von je sieben Gliedern.

---

*) Bis zum ersten Verticalstriche.

**) Jenseits des zweiten Verticalstriches.

Dies berücksichtigt, kommen wir zu der folgenden Anordnung, welche die Elemente mit Ausnahme der nicht analogen in 10 heterologen Reihen (horizontal) und 7 homologen Gruppen (vertical) enthält.

Zur größeren Deutlichkeit sind unter den Atomsymbolen die Atomgewichte angegeben.

		I. Gruppe	II. Gruppe	III. Gruppe	IV. Gruppe	V. Gruppe	VI. Gruppe	VII. Gruppe
Typische H-Verbindungen		—	—	—	MH_4	MH_3	MH_2	MH
Typ. Maximal-O-Verbindungen		M_2O	MO	M_2O_3	MO_2	M_2O_5	MO_3	M_2O_7
Periode 1.	1.	Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	Fl 19
2.	2.	Na 23	Mg 24	Al 27	Si 28	P 31	S 32	Cl 35·4
3.	3.	K 39	Ca 40	Sc 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55
	4.	Cu 63	Zn 65	Ga 70	Ge 72	As 75	Se 79	Br 80
4.	5.	Rb 85	Sr 87	Y 89	Zr 90	Nb 94	M 96	(—100)
	6.	Ag 108	Cd 112	In 113	Sn 117	Sb 120	Tn 126	J 126·5
5.	7.	Cs 133	Ba 137	La 138	Ce 140	Di 142	—	(Sa 150)
	8.	—	—	—	Er 166	—	—	
	9.	—	—	Yb 173	—	Ta 182	W 184	—
	10.	Au 197	Hg 200	Tl 204	Pb 206	Bi 210		—
		—	—	—	Th 232	—	Nr 240	—

Wo sich in dem System (durch Striche angedeutet) Lücken befinden, wird vielleicht eine spätere Zeit neuentdeckte Elemente sehen, deren Atomgewicht und Eigenschaften beiläufig vorausgesagt werden können. Eine solche Lücke findet sich z. B. zwischen Ytterbium und Tantal. Wir dürfen daher vermuthen, daß in späterer Zeit ein Element gefunden werden wird, dessen Atomgewicht sich zwischen 173 und 182, d. i. den Atomgewichten der Nachbarglieder befinden wird, das in seinen Eigenschaften sich wie die übrigen Glieder der homologen Reihe verhalten dürfte. Es wird demnach vierwertig sein, wahrscheinlich ein Dioxyd bilden u. dgl. m.

Wenn vorhin gesagt wurde, daß sich die Eigenschaften der Elemente mit dem Atomgewicht ändern, können wir dies jetzt genauer dahin präcisiren, daß diese Aenderung nicht in stetiger Weise stattfindet, sondern gewissermaßen in auf- und absteigender Linie. Der numerische Wert einer jeden Eigenschaft erreicht an bestimmten Stellen der natürlichen Reihe der Elemente allmählich ein Maximum, um sich an anderen Stellen stufenweise zu einem Minimum zu erniedrigen, das wieder zu einem neuen Maximum ansteigt u. s. w., so daß Maxima und Minima abwechselnd aufeinanderfolgen. Würden wir die Veränderung irgend einer bestimmten Eigenschaft der Atome in der ganzen Reihe durch eine Linie veranschaulichen, so würde diese einen zickzackförmigen Verlauf nehmen.

III.

Organische Chemie
oder
Chemie der Kohlenstoff-Verbindungen.

Jenes Gebiet der Chemie, in das wir nun einzutreten im Begriffe sind, bildet heute bloß ein specielles, allerdings sehr ausgedehntes Capitel der allgemeinen Chemie, es ist die Chemie des Kohlenstoffes und seiner Verbindungen.

Die Erscheinungen, die wir hier vorfinden werden, unterscheiden sich in ihrer Art nach in nichts von den Phänomenen, die uns der Chemie anderer Elemente entgegentreten. Wir finden auch hier dieselben Ursachen wirkend wie dort: die chemische Affinität, die Valenz, dieselben Bedingungen des chemischen Umsatzes, ähnliche thermische Erscheinungen u. s. w.

Es hat jedoch eine Epoche in der Entwicklung der Chemie gegeben, während welcher die Meinung allgemein verbreitet war, als ob an der Hervorbringung organischer Verbindungen noch eine andere Kraft als die chemische Affinität betheiligt wäre, eine Kraft, die ihre Wirkung in den lebenden Organen der Pflanzen und Thiere entfalte und dort all' die zahllosen Pflanzen- und Thierstoffe erzeuge, die außerhalb des Organismus darzustellen unmöglich sei. Und eben jene Verbindungen, die nach dieser Anschauung nur in den lebenden Organismen entstehen können, nannte man »organische« Verbindungen.

Der Hauptstützpunkt für die Annahme einer besonderen Lebenskraft war demnach die Unmöglichkeit der Darstellung organischer Körper außerhalb der belebten Wesen. So wie es aber gelungen war, auch nur eine dieser Substanzen nach ähnlichen Methoden darzustellen wie die anorganischen oder Mineralverbindungen, mußte der Glaube an die specifische Lebenskraft erschüttert und, als sich diese Fälle künstlicher Darstellung von Thier- und Pflanzenstoffen mehrten, endlich zu Fall gebracht werden.

Seitdem 1828 Wöhler den Harnstoff künstlich aus mineralischen Bestandtheilen, die ihrerseits sich aus ihren Elementen darstellen ließen, gewonnen hatte, als Schlag auf Schlag in den nachfolgenden Jahren zahl-

reiche andere Verbindungen, die man bisher nur aus vegetabilischen oder animalischen Materialien zu isoliren vermocht hatte, mittelbar oder unmittelbar aus ihren Elementen aufgebaut worden waren, war die Schranke zwischen der Welt der Mineralverbindungen und der der organischen Körper gefallen.

Wohl bleibt auch jetzt den organischen Verbindungen ein eigenthümlicher Typus aufgeprägt, der sie von den Verbindungen anderer Elemente als des Kohlenstoffes unterscheidet. Diese Eigenthümlichkeiten sind aber sämmtlich auf die specifischen Eigenschaften des Kohlenstoffes, wie wir später sehen werden, zurückzuführen, der schon in einer frühen Zeit als in allen organischen Verbindungen vorhanden erkannt wurde.

Eine der Eigenthümlichkeiten der Kohlenstoff-Verbindungen besteht in ihrer ungeheuren Mannigfaltigkeit, die auf den ersten Blick um so überraschender erscheint, je geringer die Zahl der Elemente ist, die man in den wahrhaft zahllosen organischen Verbindungen als letzte Bestandtheile vorfindet. Wir können allerdings auf künstlichem Wege Verbindungen herstellen, die außer Kohlenstoff auch jedes beliebige andere Element enthalten. Aber die nach Tausenden zählenden, von der Natur hervorgebrachten Verbindungen, die dem Thier- und Pflanzenkörper eigen sind, enthalten neben Kohlenstoff nur Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor, abgesehen von den Salzen organischer Säuren, wie sie in der Natur vorkommen, in welchen Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Eisen und Mangan vorgefunden werden.

Der qualitative Nachweis der in Kohlenstoff-Verbindungen vorkommenden Elemente ist meist sehr einfach.

Nachweis des Kohlenstoffes. Viele organische Verbindungen, jedoch nicht alle, zersetzen sich ähnlich wie der Zucker beim Erhitzen und hinterlassen einen schwarzen, kohligen Rückstand, welcher bei weiterem Glühen unter Luftzutritt verglimmt und zu Kohlendioxyd verbrennt. Flüchtige Kohlenstoff-Verbindungen verwandeln sich hingegen unter diesen Umständen in Dampf, ohne einen merklichen Rückstand zu hinterlassen. So der Alkohol, das Terpentinöl, der Kampher u. s. w. Will man in diesen die Gegenwart des Kohlenstoffes nachweisen, so kann dies nur durch vollständige Verbrennung und Nachweis des gebildeten Kohlendioxydes vermittelst Kalk- oder Barytwassers geschehen. Gewöhnlich werden die Dämpfe der auf Kohlenstoff zu prüfenden Substanz über glühendes, reines Kupferoxyd geleitet, welches dabei zu metallischem Kupfer reducirt wird und durch den Sauerstoff, den es abgibt, die gewünschte vollständige Verbrennung bewirkt. Die gebildeten Gase werden vermittelst einer Glasröhre in Kalkwasser geleitet, welches, falls Kohlendioxyd entstanden ist, sich vom ausgeschiedenen Calciumcarbonat trübt.

Gleichzeitig mit dem qualitativen Nachweise des Kohlenstoffes wird auch der Nachweis des Wasserstoffes vorgenommen. Sämmtlicher Wasserstoff der organischen Substanzen verbrennt unter den angegebenen Umständen

zu Wasser. Hat man dafür gesorgt, daß weder in der organischen Substanz noch im Kupferoxyd Feuchtigkeit vorhanden war, und hat sich trotzdem während des Glühens im kaltgebliebenen Theile des einseitig geschlossenen Glasrohres, in welchem die Operation ausgeführt wird, ein Beschlag von Wassertröpfchen gezeigt, so kann man sicher sein, daß die Verbindung wasserstoffhältig war.

Der Stickstoff wird durch den Geruch nach verbranntem Horn erkannt, den die dieses Element enthaltenden Kohlenstoff-Verbindungen in vielen Fällen beim Erhitzen verbreiten. Eine andere, jedoch gleichfalls nicht allgemein anwendbare Stickstoffprobe besteht im Erhitzen des Objectes mit einem Gemenge von Kalk und Natriumhydroxyd (Natronkalk), wobei, falls Stickstoff zugegen, meist Ammoniak gebildet wird, das durch seinen Geruch und seine Reactionen leicht zu erkennen ist. In weitaus den meisten Fällen läßt sich die Gegenwart von Stickstoff durch die Lassaigne'sche Probe nachweisen. Man glüht einige Milligramm der Substanz mit metallischem Natrium, übergießt mit Wasser, filtrirt von der Kohle ab, bringt zum Filtrate ein Gemenge von Eisenvitriol- und Eisenchlorid-Lösung und säuert mit Chlorwasserstoff an. Bemerkt man dabei das Auftreten einer blauen oder auch grünen Färbung und nach längerem Stehen blaue Flocken (Berlinerblau), so war Stickstoff vorhanden. Auf die Erklärung der Bildung des Berlinerblaus können wir hier noch nicht eingehen, es mag vorläufig genügen zu bemerken, daß dieser Farbstoff stickstoffhältig ist und seine Bildung ohne Gegenwart von Stickstoff in der organischen Verbindung unmöglich wäre.

Zum Nachweise des Phosphors und des Schwefels müssen die organischen Verbindungen durch Erhitzen mit höchst concentrirter Salpetersäure in beiderseits zugeschmolzenen, starkwandigen Glasröhren auf 250° vollständig oxydirt werden, wobei Schwefel in H_2SO_4, Phosphor in H_3PO_4 übergeht, welche Säuren sodann vermittelst der uns bereits bekannten Reactionen nachgewiesen werden. Bei nicht zu flüchtigen und namentlich bei sauren Verbindungen kann die Oxydation auch durch Schmelzen mit einem Gemenge von Soda und Salpeter durchgeführt werden.

Auch für den Nachweis anderer auf künstlichem Wege mit Kohlenstoff in Verbindung gebrachter Elemente, so der Halogene, bedient man sich der Oxydation vermittelst Salpetersäure. Die nachzuweisenden Elemente werden dabei jedesmal in eine Verbindungsform gebracht, in welcher sie vermittelst der im anorganischen Theile angegebenen Reactionen leicht erkannt werden können. Wird eine halogenhältige Substanz bei Gegenwart von Silbernitrat so behandelt, so erhält man entweder Chlor-, Brom- oder Jodsilber, die leicht weiter geprüft werden können.

Eine directe Probe auf Sauerstoff ist bis nun nicht bekannt. Die Gegenwart dieses Elementes läßt sich nur durch quantitative Analyse indirect ermitteln. Man bestimmt ihrer Menge nach — in Procenten — sämmtliche Elemente, deren Gegenwart qualitativ nachgewiesen wurde, summirt die erhaltenen Zahlen und zieht sie von 100 ab. Der Rest gibt den Procent-

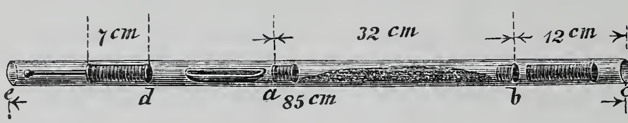
gehalt der analysirten Substanz an Sauerstoff an. Bleibt kein Rest, so war die Verbindung sauerstofffrei.

Auch die quantitative Analyse organischer Verbindungen ist verhältnißmäßig leicht durchführbar. Namentlich durch die Bemühungen von Justus von Liebig hat die quantitative organische Analyse einen hohen Grad von Vervollkommnung erfahren. Man bedient sich auch heute noch zur Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes im Wesentlichen der Liebig'schen Methode.

Zur Bestimmung des Stickstoffes, welche namentlich in den landwirthschaftlichen Gewerben, bei Dünger- und Futterproben, und in der physiologischen Chemie außerordentlich wichtig ist, schlägt man verschiedene von Dumas, Will-Varentrapp und von Kjeldahl angegebene Wege ein, welche gestatten, den Stickstoff als solchen zu messen oder in Form des Ammoniaks der Menge nach zu bestimmen.

Quantitative Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes durch Verbrennung. Das Princip dieser sogenannten organischen Elementaranalyse ist dasselbe, wie wir es bereits bei dem qualitativen Kohlen-

Fig. 198.



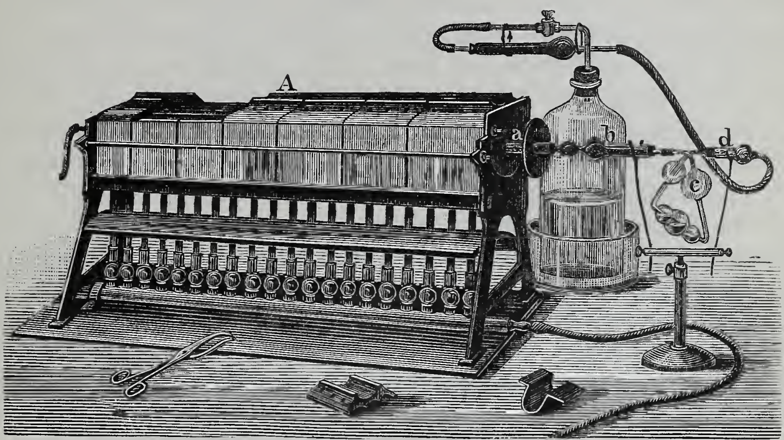
stoffnachweise kennen gelernt haben, nur ist darauf Bedacht genommen, daß sämmtliches Kohlendioxyd und sämmtliches Wasser, welches durch Verbrennung einer genau gewogenen Substanzmenge entsteht, ohne Verlust zur Wägung gebracht, zur Berechnung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes verwendet werden kann. Je 44 Theilen des erhaltenen Kohlendioxydes entsprechen 12 Theile Kohlenstoffes, je 18 Theilen des erhaltenen Wassers entsprechen 2 Theile Wasserstoff, oder $^3/_{11}$ des Kohlendioxydes bestehen aus C, $^1/_9$ des Wassers aus H. Diese Gewichtsmengen C und H werden auf 100 Theile analysirter Substanz umgerechnet.

Ohne zu sehr auf Details eingehen zu wollen und ohne auf die ältere Form des Verfahrens Rücksicht zu nehmen, wollen wir in Folgendem den Gang einer Verbrennungsanalyse, wie sie jetzt meist ausgeführt wird, schildern.

Die Verbrennung selbst wird in einem Kaliglasrohre ausgeführt (Fig. 198) von 15 Millimeter innerer Weite und 2 Millimeter Wandstärke. Sie enthält von rechts nach links eine Spirale aus Kupferdrahtnetz, eine Schichte körnigen Kupferoxydes a b, einen kleinen Pfropf aus Kupfergewebe bei a, die zu verbrennende Substanz in einem schiffchenartigen Behälter zwischen a und d, welcher jedoch erst unmittelbar vor der Analyse, nachdem das Rohr in noch zu beschreibender Weise für dieselbe vorbereitet ist, ein-

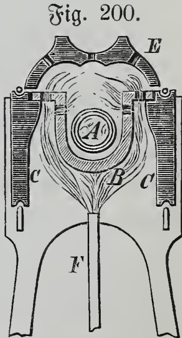
geführt wird und endlich einen dritten, zum Herausziehen eingerichteten Pfropf aus Kupferdrahtnetz. Während der eigentlichen Verbrennung werden an die rechte Mündung des Rohres die gewogenen Absorptionsapparate für Wasser und Kohlendioxyd, an die linke eine Glasröhre angefügt, welche je nach Bedarf aus zwei Gasbehältern von Kohlendioxyd und Wasser-

Fig. 199.



dampf befreite Luft oder Sauerstoff zuführt. Das Rohr selbst liegt vom rechten Rande der ersten Spirale bis zum linken Rande der dritten Spirale innerhalb eines Gasofens. Die ganze Zusammenstellung ist aus Figur 199 zu ersehen. A ist der Gasofen, welcher, um die Hitze der Flammen zu concentriren und auf die Verbrennungsröhre zu lenken, vorne und rückwärts je eine vertical stehende Reihe von Chamotteplatten und oben eine abschließende Reihe von horizontal liegenden, durchlöcherten Kacheln besitzt. Das Glasrohr liegt in einer aus durchlöcherten, aneinander gereihten Eisenbügeln gebildeten Rinne. Ein solcher Bügel befindet sich in der Zeichnung im Vordergrunde rechts zwischen der Ecke der Ofengrundplatte und dem Gasschlauche. In Figur 200 ist der Querschnitt des Ofens bei aufgesetzter Deckkachel dargestellt. A ist das Verbrennungsrohr, B ein Eisenbügel, C zwei Seitenkacheln, E eine Deckkachel, F einer der Brenner. b in Figur 199 ist ein gewogenes, mit wasserfreiem Chlorcalcium gefülltes Rohr, das vermittelst eines durchbohrten Pfropfes luftdicht an die Verbrennungsröhre gefügt ist; daran schließt sich, hermetisch verbunden, der Liebig'sche, mit concentrirter Kalilauge gefüllte Kugelapparat c, dem das mit Stücken festen Aetzkalis gefüllte Röhrchen d folgt. Von diesem führt ein Kautschukschlauch zur Chlorcalciumröhre e, welche verhindern soll, daß Feuchtigkeit aus dem Aspirator f in die zusammen

Fig. 200.



gewogenen Apparate c und d gelangt und sie in unbeabsichtigter Weise schwerer macht. Der Aspirator besteht aus einer Glasglocke, in deren oberen Mündung vermittelst eines einfach gebohrten Kautschukpfropfes ein Hahn eingefügt ist. Die Glocke steht in einem weiteren, mit Wasser gefüllten Gefäße g. Saugt man vermittelst des offenen Hahnes das Wasser von g nach f und schließt sodann den Hahn, so herrscht in f ein geringerer Druck als außerhalb der Glocke, nämlich der äußere Luftdruck vermindert nun die Niveaudifferenz in dem weiteren Gefäße und der Glocke. Dieser verminderte Luftdruck stellt sich, wenn man den Hahn öffnet, infolge der Communication auch in den Absorptionsapparaten und der Verbrennungsröhre her und compensirt den Ueberdruck, welcher durch den Durchgang der Gase durch die im Kaliapparate befindliche Flüssigkeit bewirkt wird. Eine solche Compensation ist zwar nicht unbedingt nothwendig, wenn sämmtliche Verbindungsstellen der Apparate vollkommen luftdicht schließen, vermindert aber bei einer etwaigen minimalen Undichtigkeit den Kohlendioxyd- und Wasserstoffverlust. Denn es ist klar, daß an einer undichten Stelle von den im Innern vorhandenen Gasen umsomehr ausströmen würde, je größer der Druck, unter dem sich diese befinden. Es muß jedoch nochmals daran erinnert werden, daß hierdurch nur der Fehler äußerst geringer Undichtheiten aufgehoben werden kann.

Wir versetzen uns nun in jenes Stadium der Analyse zurück, wo das Rohr in beschriebener Weise bis auf die zu analysirende Substanz vollkommen beschickt ist.

Zu dieser Zeit sind die Kupferdrahtnetzspiralen noch metallisch und können noch kohlenstoffhältige Verunreinigungen in der Füllung vorhanden sein. Leitet man nun vom linken Ende des Rohres her vollkommen trockene und kohlendioxydfreie Luft hindurch, während man zum Glühen erhitzt, so wird das metallische Kupfer zu Kupferoxyd, etwa vorhandene organische Verunreinigungen zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt und die gasförmigen Verbrennungsproducte durch den Luftstrom beseitigt. Gleichzeitig wird das hygroskopische Kupferoxyd durch diese Behandlung von seiner Feuchtigkeit vollkommen befreit. Läßt man nun die linke Hälfte des Rohres auskühlen, während man die rechte im Glühen erhält, fügt das gewogene Chlorcalciumrohr und weiterhin den Kaliapparat mit dem Kaliröhrchen, welche zusammen gewogen sind, an, so kann die Einführung der Substanz und die Verbrennung beginnen. Man zieht den beweglichen Kupferoxydpfropf auf der linken Seite des Rohres heraus, schiebt die im Schiffchen befindliche Substanz in die Mitte des leeren Zwischenraumes zwischen Kupferoxydschichte und beweglichen Pfropf, führt den letzteren wieder ein, setzt den Stopfen auf, der die Luftzuführungsröhre trägt und läßt reine Luft durch das ganze System hindurch streichen, so daß man im Kaliapparate alle zwei Secunden etwa drei Blasen auftreten sieht. Nun setzt man das Kaliröhrchen mit dem Aspirator in Verbindung, dessen Hahn man gleich darauf öffnet. Der bewegliche

Kupferoxydpfropf wird zum Glühen gebracht und nun durch entsprechendes Anzünden neuer Flammen oder Auflegen von Kacheln, Annäherung oder Entfernung heißer Eisenbügel u. s. w. die Hitze im Substanztheile des Rohres allmählich so weit gesteigert, daß die 0·2 bis 0·3 Gramm der genau gewogenen Substanz, die man verwendet, im Verlaufe von etwa $^3/_4$ Stunden langsam aber stetig verdampfen oder bis zum Auftreten eines vollkommen kohligen Rückstandes zersetzt werden. Die Dämpfe werden durch den Luftstrom von links nach rechts über das glühende Kupferoxyd geführt, verbrennen daselbst vollständig und treten in Form von Wasserdampf und Kohlendioxyd in das Chlorcalciumrohr, woselbst das Wasser zurückgehalten wird. Das Kohlendioxyd geht dann weiter in den Kaliapparat und wird dort absorbirt. Zur Zurückhaltung der letzten Spuren von Kohlendioxyd, sowie auch des Wasserdampfes, den die Kalilauge beim Hindurchstreichen der Luft verliert, dient das mehrerwähnte Kaliröhrchen d. Das rechte Ende a des Verbrennungsrohres muß so heiß gehalten werden, daß sich dort keine Wassertröpfchen condensiren, darf aber nicht zu sehr erhitzt werden, damit der dort befindliche Pfropf nicht anbrennt. Ist die Substanz vollständig aus dem Schiffchen verschwunden, oder an ihrer Stelle ein kohliger Rückstand zurückgeblieben und sind schließlich sämmtliche Brenner des Ofens, von denen jeder einzelne regulirbar ist, in Betrieb gesetzt worden, so läßt man durch Umstellung der Hähne an den Gasbehältern und Gastrockenapparaten an Stelle des Luftstromes einen Sauerstoffstrom hindurchziehen. Man bezweckt damit eine raschere Verbrennung der mitunter schwer verbrennlichen Rückstände und Oxydation des während der Verbrennung entstandenen metallischen Kupfers und Kupferoxyduls. Von Zeit zu Zeit zieht man den Schlauch vom linken Ende des Chlorcalciumrohres e ab und versucht, ob sich an der Mündung desselben ein glimmender Span entzündet. Ist dies der Fall, so weiß man, daß der Sauerstoff unverbraucht durch den Apparat hindurchgeht, daß sämmtliche Kohle verbrannt, das reducirte Kupferoxyd wieder mit Sauerstoff gesättigt und kein Kohlendioxyd sowie Wasserdampf im Verbrennungsrohre zurückgeblieben ist. Die Absorptionsapparate jetzt abzunehmen und zu wägen, wäre verfrüht, denn sie sind noch mit Sauerstoff gefüllt, während sie bei der ersten Wägung Luft enthielten, und sie würden sich, entsprechend dem höheren specifischen Gewichte von Sauerstoff gegen Luft, schwerer erweisen, als sie durch die bloße Aufnahme von Wasser und Kohlendioxyd geworden wären. Man läßt daher noch so lange durch den ganzen Apparat reine Luft hindurch gehen, bis ein glimmender Span an der linken Mündung von e nicht wieder entflammt wird. Nun erst kann die Abnahme und Wägung der Absorptionsapparate erfolgen.

Das Gelingen einer solchen quantitativen Verbrennung setzt die peinliche Befolgung der gegebenen Vorschrift sowie von Vorsichtsmaßregeln voraus, die sich auf das Ausprobiren des Systems bezüglich seiner Dichtheit, die Regulirung der Schnelligkeit der Verbrennung, die Füllung und Wägung

der Absorptionsapparate, die Herstellung des Kupferoxydes, die Prüfung seiner Reinheit, die Berücksichtigung eines etwaigen Aschengehaltes der verbrannten Substanz u. s. w. beziehen, Regeln, auf die näher einzugehen uns hier nicht gestattet ist. Es ist überdies auch eine Fertigkeit in dieser Art von Analyse unerläßlich, die erst durch viele Uebung gewonnen werden kann.

Gelungene Elementaranalysen gestatten die Ermittlung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit einem unvermeidlichen Fehler von 0·1 bis 0·2 Procent.

Ist die zu verbrennende Substanz stickstoffhältig, so treten immer nebenher Oxyde des Stickstoffes als Verbrennungsproducte auf, welche, von den Absorptionsapparaten aufgenommen, die genaue Ermittlung des gebildeten Wassers und Kohlendioxydes vereiteln würden. Diese Stickstoffoxyde müssen daher zerstört werden. Am besten geschieht dies, indem man dafür sorgt, daß die Verbrennungsproducte vor ihrem Eintritt in das Chlorcalciumrohr noch eine Schichte glühenden metallischen Kupfers passirt. Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes werden dadurch zu freiem Stickstoff reducirt, der unabsorbirt durch die Apparate geht und daher nicht weiter schadet. Ist die zu verbrennende Substanz schwefelhältig, so würde bei dem beschriebenen Verfahren Schwefeldioxyd auftreten, welches, ähnlich wie das Stickoxyd, das Resultat der Analyse trüben würde. Man bedient sich in solchen Fällen statt des Kupferoxydes des Bleichromats, welches sämmtlichen Schwefel als Bleisulfat zurückhält. Sind endlich die Analysenobjecte halogenhältig, so müssen die Verbrennungsproducte, die in solchen Fällen freies Halogen und Halogenwasserstoff enthalten, vor ihrem Eintritte in das Chlorcalciumrohr eine Schichte glühenden metallischen Silbers passiren, welches das gesammte Halogen als Halogensilber zurückhält. Sehr schwer verbrennliche Substanzen müssen vor ihrer Einführung in das Verbrennungsrohr mit feinpulverigem Kupferoxyd oder Bleichromat gemengt werden, damit sie vollkommen verbrennen.

Die quantitative Bestimmung des Stickstoffes in organischen Substanzen wird vornehmlich nach zwei Methoden ausgeführt. Nach der von Dumas und nach der von Kjeldahl angegebenen.*) Das Dumas'sche Verfahren besteht darin, daß eine gewogene Menge Substanz in einem einseitig geschlossenen Kaliglasrohre, aus welchem die Luft zuvor vollständig durch Kohlendioxyd verdrängt wurde, verbrannt und der dabei gebildete Stickstoff in einem kubicirten Meßrohre vollständig über Kalilauge aufgefangen und gemessen wird. Jener Theil des Stickstoffes, der während der Verbrennung etwa in Form von Stickoxyden auftritt, wird in bereits bekannter Weise durch glühendes metallisches Kupfer seines Sauerstoffes beraubt. Um auch jenen Rest von Stickstoff, welcher nach vollzogener Verbrennung das Rohr erfüllt, zu gewinnen, wird nach beendigter Operation abermals genügend lange Kohlendioxyd durchgeleitet. Das sowohl durch die

*) Das Will-Varentrapp'sche Verfahren wird nur mehr wenig angewendet.

Verbrennung entstandene als auch zur Verdrängung des Stickstoffes erzeugte Kohlendioxyd wird von der concentrirten Kalilauge, die sich im Meßrohre befindet, vollständig absorbirt, so daß sich über der Flüssigkeit wirklich bloß freier Stickstoff vorfindet. Zur Erzeugung von Kohlensäure bedient man sich entweder einer genügend langen Schichte von Mangancarbonat, $Mn\ CO_3$, oder Natriumbicarbonat, welche, das Verbrennungsrohr von seinem geschlossenen Ende ab theilweise erfüllend, beim Erhitzen CO_2 liefern. Man erhitzt zur Verdrängung von Luft vor der eigentlichen Verbrennung die nach außen liegende Hälfte der Carbonatfüllung, nach derselben aber zur Verdrängung des Stickstoffes die noch übrig gebliebene Hälfte der kohlensauren Salze. Zur Berechnung des Stickstoffgewichtes aus dem gemessenen Stickstoffvolum dienen folgende Daten: je ein Kubikcentimeter Stickstoff wägt unter Normalbedingungen (0^0 und 760 Millimeter Quecksilberdruck) 0·001256 Gramm. Das in Kubikcentimeter abgelesene Volum des Stickstoffes (V) multiplicirt mit dem herrschenden Barometerstande (B), der um die Spannkraft des Wasserdampfes (w) bei der herrschenden Temperatur vermindert wurde, und dividirt durch das Product aus 760, und dem um 1 vermehrten Producte der herrschenden Temperatur (t) und dem Ausdehnungs-Coëfficienten der Gase (α), gibt an, welches Volum der Stickstoff bei 0^0 unter einem Drucke von 760 Millimeter eingenommen hätte, das ist das Normalvolum des Stickstoffes (V_0^{760}). Die algebraische Formel zur Berechnung des Normalvolums aus dem abgelesenen ist demnach:

$$V_0^{760} = \frac{V\,(B - w)}{760\,(1 + \alpha t)}.$$

Der Stickstoff darf nur über Wasser gemessen werden, wenn man die obige Formel anwenden will. Nach beendigter Bestimmung wird daher die untere Oeffnung des Meßrohres mit dem Daumen verschlossen und die Röhre in einen Cylinder übertragen, der mit Wasser gefüllt ist. Bei Wegnahme des Verschlusses von der unteren Mündung fließt die schwere Kalilauge und das Quecksilber aus dem Rohre und tritt dafür das Wasser aus dem Cylinder in dasselbe. Das Meßrohr wird nun so fixirt, daß das äußere und innere Niveau des Wassers gleich hoch stehen, ein Thermometer daneben gehängt und nach einigen Stunden abgelesen. Das Meßgefäß ist vor der Verbrennung nicht mit Kalilauge allein, sondern zur Hälfte auch mit Quecksilber gefüllt worden, damit das Gasentbindungsrohr, welches auf die Verbrennungsröhre aufgesetzt ist, nicht in die Lauge mündet. Sonst wäre ein Zurücksteigen der Kalilösung in die Verbrennungsröhre infolge der raschen Absorption der Kohlensäure durch das Kali zu befürchten. Diese Gefahr ist ausgeschlossen, wenn das Gasentbindungsrohr mit der Lauge nicht in directe Berührung kommt. Die Dumas'sche Methode ist bei allen stickstoffhältigen Kohlenstoffverbindungen ohne Ausnahme anwendbar.

Das neuerdings in den landwirthschaftlichen Gewerben wegen seiner Einfachheit eingebürgerte Kjeldahl'sche Verfahren der Stickstoffbestimmungen kann, soweit die jetzigen Erfahrungen reichen, bei allen eiweißartigen Substanzen, bei allen stickstoffhältigen Fettverbindungen, bei den Verbindungen der Harnstoff- und Harnsäuregruppe angewendet werden, versagt jedoch auch in vielen Fällen, die indes auf dem Gebiete der Argricultur- und Nahrungsmittel-Chemie kaum vorkommen. Will man sich der Kjeldahl'schen Methode zu wissenschaftlichen Zwecken bedienen, so muß ihre Anwendbarkeit in bestimmten Körperclassen, über welche noch keine Erfahrungen vorliegen, durch die Ausführung der Dumas'schen Bestimmung als Controle sichergestellt werden.

Das Princip der Kjeldahl'schen Methode besteht in der Ueberführung des Stickstoffes der organischen Substanz in Ammoniak durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, eventuell unter nachfolgendem Zusatze kleiner Mengen von Kaliumpermanganat, Isolirung des Ammoniaks durch Destillation bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge und Titration desselben im Destillate mit verdünnter Schwefelsäure, von welcher bekannt ist, wie viel Ammoniak 1 Kubikcentimeter derselben zu neutralisiren vermag.

Die quantitative Bestimmung von Schwefel und Phosphor wird erst nach vollständiger Oxydation der organischen Verbindungen vermittelst concentrirter Salpetersäure bei 250° oder durch Schmelzen mit Kali und Salpeter vorgenommen. In den oxydirten Producten findet sich der Schwefel als Schwefelsäure, die durch Fällung als Baryumsulfat bestimmt wird, und der Phosphor als Phosphorsäure, deren Bestimmung in Form von Magnesiumpyrophosphat wir bereits früher kennen gelernt haben.

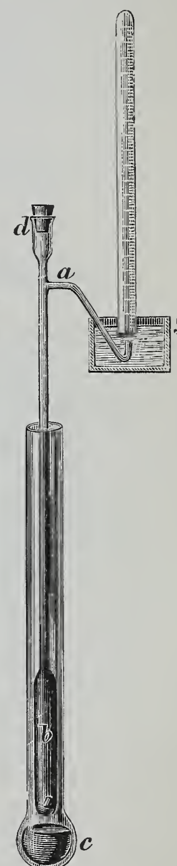
Die quantitative Bestimmung von Chlor, Brom oder Jod kann in den meisten Fällen nach der Methode von Carius vorgenommen werden, indem man die gewogene Substanzmenge mit Salpetersäure und Silbernitrat im zugeschmolzenen Glasrohre auf 250° erhitzt. Das Halogen findet sich in der Reactionsmasse als Halogensilber, welches, in geeigneter Weise zur Wägung gebracht, zur Berechnung des Halogens benützt wird.

Die Metalle, die sich in Salzen organischer Säuren vorfinden, werden je nach der Natur derselben von Fall zu Fall in verschiedener Weise bestimmt. Es ist dies aber zu sehr Sache der analytischen Chemie, als daß wir näher darauf eingehen könnten.

Beispiel 5, Seite 31, zeigt, in welcher Weise das Ergebniß der organischen Elementaranalyse zur Berechnung der empirischen Formel der Verbindungen dient. Im Beispiele 6, auf Seite 32, wird gezeigt, in welcher Weise man bei Kenntniß des Moleculargewichtes aus der empirischen Formel die Molecular-Formel berechnet. Nach dem in der Einleitung über Bestimmung des Moleculargewichtes Gesagten ist es überflüssig, auf diesen Punkt hier noch einmal zurückzukommen, wenigstens was die theoreti-

schen Grundlagen der Moleculargewichtsbestimmung anbelangt. Um aber dem Leser eine Vorstellung über die praktische Ausführung einer solchen Bestimmung bei einer unzersetzt verdampfbaren Substanz zu geben, wählen wir von den vorhandenen Methoden die einfachste und bequemste, allerdings auch am wenigsten genaue, das sogenannte Meyer'sche Luftverdrängungs-Verfahren.

Fig. 201.



Das Princip dieses Verfahrens besteht in der Ermittelung des Volums Luft, welches durch den Dampf einer gewogenen Menge des Untersuchungsobjectes aus einem entsprechend geformten Gefäße verdrängt wird. Da dieses Luftvolum offenbar eben so groß ist wie das Volum des Dampfes, durch welches es verdrängt wurde, so erfährt man auf diese Weise die Raumerfüllung und, weil die verdampfte Snbstanz vorher gewogen war, auch das Gewicht des Dampfes. Man kann nun berechnen, wie schwer eine Volumeinheit desselben ist und dieses Gewicht mit dem bekannten Gewichte von einer Volumeinheit Wasserstoff vergleichen. Die Zahl, welche anzeigt, um wie vielmal die eine Größe die andere übertrifft, ist die auf Wasserstoff bezogene Dampfdichte der Substanz und ihr Doppeltes das Moleculargewicht. In Figur 201 sehen wir den zur Ausführung einer solchen Dampfdichtebestimmung geeigneten Apparat. Er besteht aus einem Kolben c mit langem und weitem Halse und einem centrisch in ersterem aufgehängten zweiten Gefäße a, b, d, welches sich aus einem weiteren Theile b, einem schmalen röhreuförmigen Halse, dem nach Art der Gasentbindungsröhren gebogenen Seitenansatze a und der erweiterten oberen Mündung d zusammensetzt. Aus der Mündung von a, die in das Sperrwasser einer pneumatischen Wanne g taucht, kann die durch den Dampf verdrängte Luft in ein mit Wasser gefülltes Meßrohr, das zu geeigneter Zeit darüber geschoben wird, entweichen. Die obere Mündung d wird, nachdem die gewogene Substanz, in einem kleinen Stöpselgläschen enthalten, in den erhitzten Apparat eingeworfen worden ist, sofort mit einem gut passenden Korke verschlossen. Gleich darauf wird das Meßrohr über die Mündung von a geschoben. Einige Secunden später sieht man die Luft in Form von Blasen im Meßrohre aufsteigen. Man beendigt den Versuch, wenn etwa $^1/_2$ Minute lang keine neuen Blasen mehr kommen, indem man den Stöpsel lüftet, das Meßrohr unten mit dem Daumen verschließt, es aus der pneumatischen Wanne hebt, in einen Cylinder so tief einsenkt, daß das Flüssigkeitsniveau in- und außerhalb des Meßrohres gleich hoch steht, und nach einer Stunde Temperatur und Volum abliest.

Bei dem Versuche kommt es wesentlich darauf an, daß der Raum b und eine große Strecke des röhrenförmigen Halses auf einer vollkommen constanten, mindestens 30° über dem Siedepunkt des Untersuchungsobjectes liegenden Temperatur erhalten wird. Dies geschieht, indem man in dem sogenannten Heizgefäße c eine Substanz von passendem Siedepunkte vermittelst einer untergestellten Flamme derart im Kochen erhält, daß ihr Dampf das Gefäß nahe bis an seinen Rand erfüllt. Dies nimmt man bereits einige Zeit vor dem Einwerfen des Objectes vor, so daß man sicher ist, daß zu dieser Zeit bereits Temperaturconstanz eingetreten ist. Das Gewicht der Substanz, dividirt durch das abgelesene, auf Normalbedingungen umgerechnete Luftvolum, gibt das Gewicht einer Volumeinheit des Dampfes und dieses, dividirt durch das Gewicht einer Volumeinheit Wasserstoff, die gesuchte Dampfdichte der Substanz.

Constitution und Eintheilung der Kohlenstoffverbindungen.

Die mit Hilfe der Dampfdichte oder nach der Raoult'schen Methode*) ermittelten Moleculargewichte und aus ihnen abgeleitete Molecularformeln der Kohlenstoffverbindungen machen die Annahme nothwendig, daß weitaus die Mehrzahl derselben mehr als 1 Atom Kohlenstoff im Molecül enthalten. So ist $C_5H_{10}O$ die Molecularformel des Valeraldehyds. Wir könnten hier allerdings im Zweifel sein, ob die 5 Kohlenstoffatome direct mit einander verbunden sind, oder ob sie nicht vielleicht in zwei Gruppen vertheilt zu denken sind, die ihrerseits durch die beiden Valenzen des Sauerstoffatoms zusammengehalten werden. Es gelingt jedoch, wenn auch auf Umwegen, den Valeraldehyd in den Kohlenwasserstoff C_5H_{12} überzuführen, in welchem außer den vierwertigen Kohlenstoffatomen nur noch einwertige Wasserstoffatome enthalten sind. Der Grund, warum in diesem Kohlenwasserstoffe und in allen aus ihm darstellbaren Verbindungen immer 5 Kohlenstoffatome pro Molecül vorgefunden werden, liegt offenbar in der directen Bindung dieser 5 Atome. Was wir an diesem einen Falle beobachteten, wiederholt sich in unzähligen anderen. Man kennt Verbindungen, die unzweifelhaft 60 Kohlenstoffatome und selbst darüber in je einem Molecül in directer Bindung enthalten.

Das Princip der gegenseitigen Bindung gleichartiger, mehrwertiger Atome, gleichsam zu vielgliederigen Ketten, tritt nirgends so auffallend zutage, als gerade bei den Kohlenstoffverbindungen.

Um den Bau der Molecüle organischer Verbindungen verstehen zu können, ist es vor allem nothwendig, daß wir uns wenigstens beiläufig

*) Seite 26—28.

Rechenschaft darüber geben, in welcher Weise irgend eine Anzahl von Kohlenstoffatomen mit einander direct verbunden sein kann, und in welcher Weise sich die übrigen Atome in organischen Molecülen an ein solches Gebilde, das man auch Kohlenstoffskelett oder Kohlenstoffkern zu nennen pflegt, anlagern können.

Enthalten organische Körper bloß je 1 Kohlenstoffatom im Molecül, wie dies beim Methan, CH_4, und seinen Abkömmlungen durchwegs der Fall ist, so können die 4 Kohlenstoffvalenzen durch 4 einwertige gleiche oder ungleiche, ferner durch 2 einwertige und 1 zweiwertiges Atom gesättigt erscheinen oder durch 2 zweiwertige u. s. w. Statt der einzelnen Elementaratome können an das Kohlenstoffatom auch ein- oder mehrwertige Radicale*) gebunden sein.

Enthält eines dieser Radicale selbst wieder 1 Atom Kohlenstoff, und ist die wirksame Valenz desselben eine Kohlenstoffvalenz, so gelangen wir zu Verbindungen, in deren Molecül bereits 2 Kohlenstoffatome in directer Bindung stehen. Wir steigen dadurch in die Reihe der Aethan-Verbindungen auf, für welche der Kohlenstoffkern

$$\begin{array}{c} \;\;|\;\;\;\;| \\ —C—C— \\ \;\;|\;\;\;\;| \end{array}$$

charakteristisch ist. So lange die Kohlenstoffatome in dieser zweigliederigen Kette nur mit je einer Valenz gegenseitig gebunden sind, erscheint das Ganze sechswertig. So wie CH_4, das Grubengas, die einfachste Methanverbindung vorstellt, so C_2H_6, das Aethan, den einfachsten Repräsentanten der Aethanverbindungen. Es bedarf keiner weiteren Ueberlegung, um einzusehen, daß zwei einfach verkettete Kohlenstoffatome, wenn wir von räumlichen Vorstellungen absehen, nur in einer einzigen Weise mit einander verbunden sein können, und in weiterer Consequenz, daß eine Isomerie**), die auf verschiedener Bindungsweise der Kohlenstoffatome beruht, bei der Aethanreihe unmöglich ist.

Wird eine der Valenzen der zweigliedrigen Kohlenstoffkette durch eine Kohlenstoffvalenz eines Radicals der Methanreihe gesättigt, so gelangen wir zu Verbindungen, deren Kohlenstoffkern

$$\begin{array}{c} \;\;|\;\;\;\;|\;\;\;\;| \\ —C—C—C— \\ \;\;|\;\;\;\;|\;\;\;\;| \end{array}$$

bereits dreigliedrig ist.

$$C_3H_8 \text{ oder } \begin{array}{c} \;\;\;H\;\;\;H\;\;\;H \\ \;\;\;|\;\;\;\;|\;\;\;\;| \\ H—C—C—C—H \\ \;\;\;|\;\;\;\;|\;\;\;\;| \\ \;\;\;H\;\;\;H\;\;\;H \end{array}, \text{ das Propan,}$$

nach welchem die ganze Gruppe als Propanreihe bezeichnet wird, ist der einfachste Repräsentant dieser Verbindungen.

Auch hier kann man sich die drei Kohlenstoffatome nur in einerlei

---

*) Seite 34.

**) Seite 39.

Weise mit einander verbunden denken: nur so, daß eines von ihnen an zwei Nachbarglieder gebunden erscheint. Demnach ist Kern-Isomerie, d. i. Isomerie, die auf verschiedenartiger Bindungsweise der Kohlenstoffatome des Kernes beruht, auch bei den Propanverbindungen ausgeschlossen. Hingegen ist eine andere Art von Isomerie möglich, die sich bei den Methanverbindungen nicht voraussehen läßt und bei den Aethanverbindungen nur dann, wenn 2 oder 3 H des Aethans durch andere Atome ersetzt werden: die Stellungs-Isomerie. Sie beruht darauf, daß an die gleichen Kohlenstoffkerne andere Atome in nicht gleicher Weise angelagert sind. Nehmen wir, wie man dies jetzt allgemein thut, an, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffes unter einander vollständig gleichartig sind, so müssen wir zugeben, daß es sich vollkommen gleichbleibt, welches der sechs Wasseratome im Aethan wir durch irgend ein anderes Atom ersetzen. Die Formeln:

$$Cl-\underset{C}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H,\qquad H-\underset{H}{\overset{Cl}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H,\qquad H-\underset{Cl}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H$$

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-Cl \quad \text{u. s. w.}$$

sind einander vollkommen gleichwertig. Sie bezeichnen die Constitution einer und derselben Verbindung, des Aethylchlorids, C_2H_5Cl, und was von dieser, gilt auch von allen anderen Aethylverbindungen des Typus C_2H_4X.*) In dem Systeme $-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-$ hingegen haben wir zweierlei Kohlenstoffatome zu unterscheiden: endständige, welche noch über drei Valenzen zur Bindung anderer Atome verfügen, und ein mittelständiges, welches nur noch mit zwei Valenzen anziehend wirken kann. Denken wir uns aus dem Propan 1 Wasserstoffatom weg, so gelangen wir zu zwei verschiedenen Propylradicalen, je nachdem die wirksame Valenz einem end- oder mittelständigen Kohlenstoffatome angehört $-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H$ (Propyl), $H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H$ (Isopropyl), und zu zwei verschiedenen Arten von Propylverbindungen, je nachdem sie die eine oder die andere Art von Propylradicalen enthalten. Man kennt thatsächlich nicht bloß nur einerlei Aethan, Propan, einerlei Methyl- und Aethyl-

*) Unter X ist ein beliebiges einwertiges Atom oder Radical zu denken.

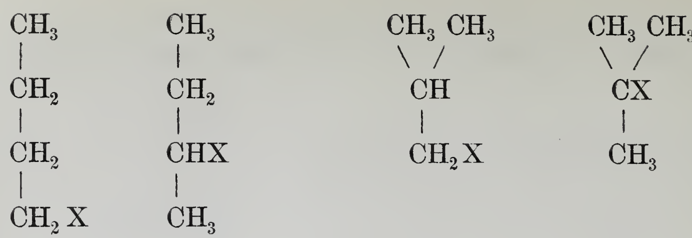
chlorid, sondern, wie es die oben dargelegte Theorie voraussetzt, zweierlei Propyljodide, Propylalkohole u. s. w. Nach unseren Darlegungen muß dem einen Propyljodid die Structurformel $\begin{array}{c} \quad H \quad H \quad H \\ \quad | \quad\; | \quad\; | \\ H—C—C—C—J \\ \quad | \quad\; | \quad\; | \\ \quad H \quad H \quad H \end{array}$, dem anderen

$$\begin{array}{c} \quad H \quad J \quad H \\ \quad | \quad\; | \quad\; | \\ H—C—C—C—H \\ \quad | \quad\; | \quad\; | \\ \quad H \quad H \quad H \end{array}$$

zukommen, oder man kann sagen, daß sich das erste oder eigentliche Propyljodidid von seinem Isomeren, dem Isopropyljodid durch die Stellung des Jodatoms am Kohlenstoffskelette unterscheidet, oder daß beide Verbindungen stellungsisomer sind. Da sie beide gleiche Kohlenstoffkerne enthalten, so müssen sie in ein und dasselbe Propan umgewandelt werden können, und in Wirklichkeit ist dies auch der Fall.

In ähnlicher Weise, wie aus der Aethan- in die Propanreihe, können wir aus dieser in die Reihe der Butanverbindungen aufsteigen, welche viergliedrige Kohlenstoffketten enthalten, und weiterhin in Verbindungsreihen, deren Kohlenstoffskelette fünf-, sechs-, sieben- und mehrgliedrig sind. Schon bei den Butanverbindungen läßt die Theorie in Uebereinstimmung mit der thatsächlichen Beobachtung neben der Stellungs-Isomerie auch Kern-Isomerie voraussehen. Die Bindung der Kohlenstoffatome kann hier zu einer unverzweigten Kette, $\begin{array}{c} \;|\quad\;|\quad\;|\quad\;| \\ —C—C—C—C— \\ \;|\quad\;|\quad\;|\quad\;| \end{array}$, oder zu einem verzweigten, $\begin{array}{c} \quad\;\; | \\ \quad —C— \\ | \quad\; | \\ —C—C—, \\ | \quad\; | \\ \quad —C— \end{array}$

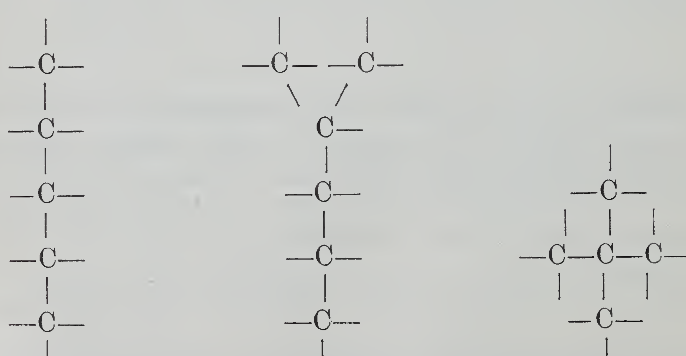
führen. Denken wir uns an beiden Kohlenstoffskeletten die freien Valenzen durch Wasserstoff gesättigt, so würden wir zu zwei isomeren Kohlenwasserstoffen gelangen. In Wirklichkeit existiren zwei Butane, C_4H_{10}, das normale Butan und das Isobutan, für welche man ihren Umwandlungen und Bildungsweisen zufolge die Structurformeln $H_3C—CH_2—CH_2—CH_3$ und $H_3C—CH\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$ in Anspruch nehmen muß. Eine einfache Ueberlegung, auf die wir indes nicht näher eingehen, zeigt, daß von jedem dieser Kohlenwasserstoffe sich zwei stellungsisomere Monosubstitutionsproducte ableiten, je nachdem eines der an endständigen oder an mittelständigen Kohlenstoffatomen befindliche Wasserstoffatome durch ein einwertiges anderes Atom oder Radical in den nachfolgenden Formeln mit X bezeichnet, ersetzt wird:



I II III IV

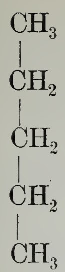
Man nennt im allgemeinen jene Verbindungen, welche eine unverzweigte Kohlenstoffatomkette enthalten, **normale** und jene, welche die Gruppe $-CH_2X$ enthalten, **primäre** zum Unterschiede von den **secundären** mit der Gruppe $>CHX$, und dem **tertiären** mit der Gruppe $\equiv CX$. Formel I stellt demnach eine normalprimäre, II eine normalsecundäre, III eine nicht normale primäre, IV eine tertiäre Butanverbindung dar. Die Verbindungstypen III und IV, die sich vom Isobutan ableiten, werden gewöhnlich Iso- und Tertiärbutylverbindungen genannt, die in ihnen enthaltenen Radicale $CH_3-CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}$ und $CH_3>C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ werden als Isobutyl und Tertiärbutyl bezeichnet.

In der nachfolgenden, der Pentan-Reihe, zu welcher man Verbindungen mit fünf Kohlenstoffatomen zählt, compliciren sich diese Verhältnisse noch mehr. Den Pentanverbindungen können drei verschiedene Kohlenstoffkerne:

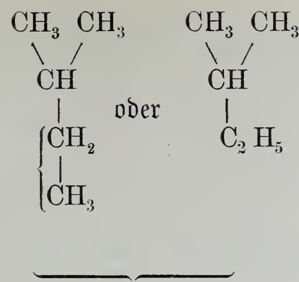


I II III

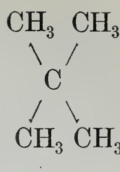
zu Grunde liegen. Die ihnen entsprechenden Kohlenwasserstoffe, von denen man in einfacher Weise alle übrigen Pentanverbindungen ableiten kann, sind:



I

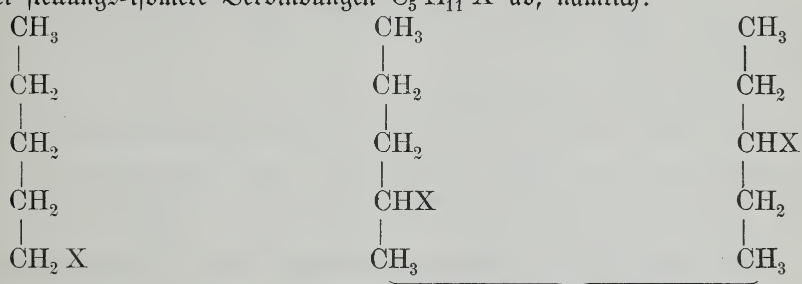


II



III

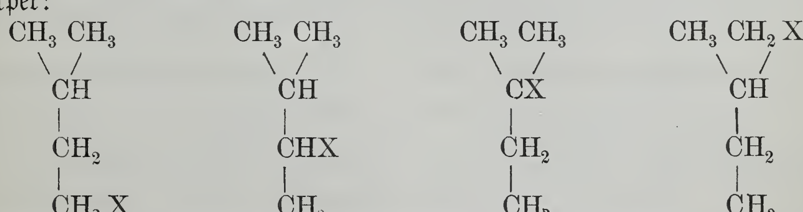
I ist die Formel des **normalen Pentans**, II die eines Kohlenwasserstoffes, der sich vom Methan ableiten läßt, indem man zwei Wasserstoffatome desselben durch zwei Methylgruppen und ein drittes durch eine Aethylgruppe ersetzt. Die Verbindung wird daher als **Dimethyläthylmethan** bezeichnet. Das Pentan der Formel III führt den Namen Tetramethylmethan, dessen Berechtigung ohneweiters einzusehen ist. Vom normalen Pentan leiten sich drei stellungs-isomere Verbindungen $C_5H_{11}X$ ab, nämlich:



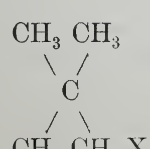
primäre — secundäre

normale Pentanverbindungen.

Vom Dimethylmethan aus gelangen wir zu viererlei Reihen isomerer Körper:



während vom Tetramethylmethan bloß einerlei Pentanverbindung abgeleitet werden kann:



Die Zahl der isomeren Verbindungen $C_5H_{11}X$ beträgt somit acht. Wir wollen diese Betrachtung nicht auch auf die nachfolgenden Verbindungsreihen die Hexan-, Heptan-, Octan-Reihen u. s. w. ausdehnen, da bereits aus dem Gesagten mit aller Deutlichkeit sich einige wichtige Grundsätze der organischen Chemie ergeben und zwar:

1. Ein System von beliebig vielen (n) mit einander zu einer offenen Kette einfach verbundenen Kohlenstoffatomen verfügt zur Bindung anderer Elementaratome oder zur Bindung von Radicalen über zwei Valenzen mehr, als der doppelten Anzahl der Kohlenstoffatome entspricht ($2n + 2$).

2. Von der Butanreihe an ist eine um so größere Zahl von kern-isomeren Verbindungen möglich, je größer die Zahl der direct mit einander verbundenen Kohlenstoffatome ist.

3. Die Zahl der stellungs-isomeren Verbindungen nimmt mit der Zahl der Kohlenstoffatome in raschem Verhältnisse zu.

4. Viele organische Verbindungen lassen sich auf den einfachsten Kohlenwasserstoff, das Methan, zurückführen, indem man stufenweise seine Wasserstoffatome durch kohlenstoffhältige Radicale ersetzt.

5. Wenn man die Kohlenstoffverbindungen nach der Zahl der in ihnen enthaltenen direct gebundenen Kohlenstoffatome in Gruppen theilt, so läßt sich innerhalb einer jeden Gruppe, jede Verbindung aus den Kohlenwasserstoffen dieser Gruppe ableiten, indem man Wasserstoff durch andere Atome oder durch Radicale ersetzt.

Der vorhin für das Sättigungsvermögen eines n-gliedrigen Kohlenstoffes gegebene Ausdruck $2n + 2$ gilt bloß für jene Kohlenstoffverbindungen, in welchen sämmtliche, nicht zum Zusammenhalte der Kohlenstoffatomkette nothwendigen Valenzen durch andere Elementaratome gesättigt sind, oder kürzer ausgedrückt, für die gesättigten Kohlenstoffverbindungen, denen beispielsweise die Kohlenwasserstoffe CH_4, Methan, C_2H_6, Aethan, C_3H_8, Propan, C_4H_{11}, die beiden Butane, C_5H_{12}, die drei Pentane u. s. w., sowie die zugehörigen Mono-, Di-, Tri- und andere Substitutionsproducte derselben angehören. Es gibt jedoch eine große Zahl von Kohlenwasserstoffen und zugehörigen Abkömmlingen derselben, in welchen die Zahl der zur Bindung anderer Elementaratome verwendeten Kohlenstoffvalenzen um 2, 4, 6, 8, 10 u. s. w. Einheiten kleiner ist als das Maximum der Sättigungscapacität $2n + 2$. Solche Verbindungen werden als ungesättigte bezeichnet, jedoch nur dann, wenn sie die Fähigkeit besitzen, noch fremde Elementaratome additionell aufzunehmen. Man nimmt an, daß in solchen Verbindungen 1, 2 oder mehrere Paare von doppelt oder auch dreifach gebundenen Kohlenstoffatomen enthalten sind, welche, ähnlich wie dies Seite 265 für das Perchloräthylen gezeigt wurde, durch die additionelle Verbindung in einfach gebundene übergehen.

Bei vielgliedrigen Kohlenstoffatomketten kann durch die verschiedene Stellung der doppelten Bindung im Systeme Anlaß zum Auftreten von Isomerien gegeben werden.

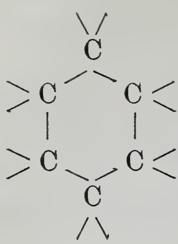
Den dargelegten Anschauungen bezüglich des Wesens der ungesättigten Verbindungen entspricht die Thatsache, daß es in der Methangruppe keinen ungesättigten Kohlenwasserstoff gibt, daß ein solcher, das Aethylen, C_2H_4, $\begin{array}{l}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{array}$, bereits in der Aethanreihe auftritt, und daß man ein Propylen (I), zwei normale Butylene (II) und (III) und ein Isobutylen (IV) kennt:

$$\begin{array}{cccc}
\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ CH\\ \|\\ CH_2\\ \\ \\ \end{array} &
\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH\\ \|\\ CH_2\end{array} &
\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ CH\\ \|\\ CH\\ |\\ CH_3\end{array} &
\begin{array}{c}CH_3\;CH_3\\ \diagdown\;\diagup\\ C\\ \|\\ CH_2\\ \\ \\ \end{array}\\
I & II & III & IV
\end{array}$$

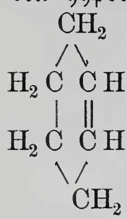
Die Möglichkeit der Variation der Stelle der doppelten Bindung ist um so größer, je mehrgliedriger das betreffende Kohlenstoffsystem ist. Auch die ungesättigten Verbindungen werden am besten von den zugehörigen gesättigten Kohlenwasserstoffen abgeleitet. Je einer doppelten Bindung entspricht die Abnahme der Sättigungscapacität um zwei Einheiten.

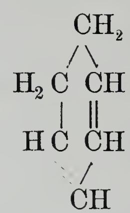
Im Acetylen, C_2H_2, lernen wir eine Verbindung kennen, deren Kohlenstoffsystem um 2×2 Anziehungseinheiten weniger geltend macht, als dem Maximum des Sättigungsvermögens entspricht. Da überhaupt nur zwei Kohlenstoffatome im Acetylenmolecüle vorhanden sind, kann der Grund dieser Erscheinung nicht in dem Auftreten von zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaaren gesucht werden. Man muß vielmehr annehmen, daß die zwei Kohlenstoffatome des Acetylens mit drei Valenzen aneinander gebunden sind, wie die Formel $\begin{array}{l}C - H\\ |||\\ C - H\end{array}$ zeigt, und daß dadurch das Sättigungsvermögen dieses Systems sich um vier Einheiten verringert. Wir haben demnach unter den ungesättigten Verbindungen auch auf solche Rücksicht zu nehmen, welche dreifach gebundene Kohlenstoffatome enthalten.

Der Grund der Verringerung des Sättigungsvermögens eines mehrgliedrigen Kohlenstoffatomsystems muß nicht immer in dem Vorhandensein mehrfach gebundener Kohlenstoffatome gesucht werden. Es leuchtet ein, daß sich die Capacität beispielsweise einer sechsgliedrigen offenen Kohlenstoffkette um zwei Einheiten verringern muß, wenn sie sich durch gegenseitige Bindung des ersten und letzten Gliedes zu einem ringförmigen Gebilde schließt.

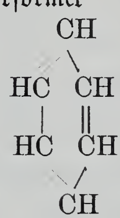


In dem dadurch entstandenen ringförmigen Systeme ist kein Kohlenstoffatom mit dem benachbarten durch mehr als eine Valenz verbunden und das gesammte System wird daher, wenn die 2 n freien Valenzen etwa mit Wasserstoff gesättigt sind, den Charakter einer gesättigten Verbindung besitzen. Ungesättigt würde dieselbe erst dann werden, wenn innerhalb des Ringes doppelt gebundene Kohlenstoffatompaare entstünden, wie wir sie in den hypothetischen Kohlenwasserstoffen





vor uns sehen. Eine der wichtigsten Verbindungen, in deren Molecül man ein ringförmiges System von Kohlenstoffatomen annehmen muß, ist das Benzol, dem man die Structurformel



zuschreibt.

So wie eine große Classe von Kohlenstoffverbindungen, nämlich die der sogenannten Fettreihe, in einfachster Weise vom Methan, so ist eine andere große Gruppe, die aromatischen Verbindungen, vom Benzol abzuleiten.

Die große Zahl von bekannten Kohlenstoffverbindungen zerfällt demnach — wenn wir vorläufig von gewissen Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoffverbindungen absehen, in welchen Atome dieser Elemente in ähnlicher Weise als Glieder eines Ringes auftreten, wie der Kohlenstoff im Benzolmolecül — in zwei große Classen: in die Reihe der Fettverbindungen oder Methanabkömmlinge und in die der aromatischen Verbindungen oder Benzolabkömmlinge.

Die Fettverbindungen haben ihren Namen daher, daß viele Repräsentanten dieser Reihe in den natürlichen thierischen oder pflanzlichen Fetten enthalten sind oder aus ihnen durch einfache chemische Operationen gewonnen werden können. Der Fettcharakter im vulgären Sinne des Wortes kommt jedoch nur einigen Körpern dieser Classe zu. Wir treffen hier Ver-

bindungen an, die auch dem Laien von ihrer praktischen Verwendung her meist bekannt sind: Bestandtheile des Leuchtgases, Holzgeist, den gewöhnlichen Alkohol, das Fuselöl, das Glycerin, die verschiedensten Fettarten, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Stearinsäure, jene Körper, welche man als Fruchtäther in den Parfümerie-, Liqueur- und Canditen-Fabriken verwendet, den Kartoffelzucker, Rohrzucker und andere Zuckerarten, die Kleesäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure u. s. w.

Zu den aromatischen Verbindungen zählte man in der ersten Entwicklungsperiode der organischen Chemie Körper, die sich durch ein besonderes Aroma auszeichneten, und Substanzen, die aus ihnen in einfacher Weise dargestellt werden konnten, so eine Anzahl wohlriechender Harze, Balsame und Oele: Benzoëharz, Storax, Tolubalsam, Perubalsam, Bittermandelöl, Wintergrünöl, Carbolsäure, Creosot, Benzol, Toluol, Naphthalin, Benzoësäure, Salicylsäure u. s. w.

Von den jetzt bekannten zahlreichen aromatischen Verbindungen besitzt nur ein geringer Theil wirklich Aroma. Der von früher her eingebürgerte Name ist ihnen aber verblieben, auch nachdem man erkannt hat, daß das wirklich Gemeinsame in ihrem Charakter blos ihre Beziehung zum Benzol ist.

Innerhalb dieser großen Gruppen unterscheidet man nach der jeweiligen Zusammensetzung und dem chemischen Charakter wieder folgende Classen von Verbindungen:

1. Kohlenwasserstoffe, Verbindungen, welche bloß die in dem Classennamen angedeuteten Elemente enthalten. Sie sind die einfachst zusammengesetzten organischen Verbindungen und bilden gewissermaßen die Grundlage des Systems der organischen Chemie, da man sämmtliche anderen Kohlenstoffverbindungen von ihnen durch Substitution von einem oder mehreren Wasserstoffatomen vermittelst anderer Atome oder Radicale abzuleiten imstande ist.

2. Mono-, Di-, Tri-, und Poly-Halogen-Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.*) Von diesen können die chlor- und bromhältigen Körper gewöhnlich direct, durch Einwirkung des Halogens auf die Kohlenwasserstoffe erhalten werden, während die Jodide meist auf indirectem Wege gewonnen werden müssen. Die Mono-Halogen-Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe können in vielen Fällen zur Darstellung der nachfolgenden Classe, der der Alkohole, dienen. Sie bilden daher ein Mittelglied zwischen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen.

3. Die Alkohole. Unter diesem Namen faßt man die Hydroxyl-Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe zusammen. So ist der Holzgeist $CH_3\,OH$, der einfachst zusammengesetzte Alkohol, nichts anderes als hydroxylirtes Methan, der gewöhnliche Alkohol, $C_2\,H_5\,OH$, hydroxylirtes Aethan. Die Alkohole sind den Metallhydroxyden vergleichbar. Wird ihr Hydro-

---

*) Poly, griechisch = viel.

oxylwasserstoff durch einen zweiten Kohlenwasserstoffrest (Alkoholradical) ersetzt, so gelangt man zu den einfachen und gemischten

4. Aethern, Verbindungen, die den Metalloxyden an die Seite gestellt werden können. Die einfachen Aether enthalten zwei gleiche Alkoholradicale, die gemischten, zwei verschiedene, gebunden an ein Atom Sauerstoff. Zu den ersteren gehört der gewöhnliche sogenannte Schwefeläther $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O$, zu den letzteren der Methyl-Aethyläther $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O$. Wird in den Alkoholen der Hydroxydulwasserstoff durch Metalle ersetzt, so gelangt man

5. zu den Metallalkoholaten, z. B. $C_2H_5—O—Na$, Natriumäthylat.

Ersetzt man endlich die Hydroxyle der Alkohole durch Säurereste, so entstehen

6. die Ester oder Säureäther, welche den Salzen der Metallbasen vergleichbar sind. So wie es neutrale, saure und basische Salze gibt, so kennt man auch neutrale Ester, saure Ester oder Aethersäuren und Ester, die sich aus mehrhydroxyligem Alkohol durch unvollkommenen Ersatz der Hydroxyle vermittelst der Säurereste bilden. So kann man aus dem Aethylalkohol, C_2H_5OH, den Salpetersäureäthylester oder Aethylnitrat, $C_2H_5NO_3$, die Aethylätherschwefelsäure oder saures Aethylsulfat, $\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix} > SO_4$, den Schwefelsäureäthylester oder neutrales Aethylsulfat, $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > SO_4$, und aus dem zweihydroxyligen Alkohol $C_2H_4 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$, dem Glycol, das Glycolchlorhydrin, $C_2H_4 < \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}$, gewissermaßen ein basisches Chlorid, gewinnen. Die vermittelst organischer Säuren dargestellten Ester zeichnen sich oft durch starken und angenehmen, obstartigen Geruch aus und finden daher als Fruchtessenzen vielfache gewerbliche Anwendung. Die Fette sind als Ester eines dreihydroxyligen*) Alkohols, des Glycerins, $CH_2OH — CHOH — CH_2OH$, und gewisser organischer Säuren, nämlich der Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, der Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, und der Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, anzusehen. Ester organischer Säuren finden sich auch sonst vielfach im Pflanzenreiche verbreitet.

7. Aldehyde sind Verbindungen, welche mit dem zweiwertigen Radical $=C=O$, Carbonyl, einerseits einem einwertigen Kohlenwasserstoffrest, anderseits ein Wasserstoffatom verbunden enthalten. z. B.

---

*) Statt 1-, 2-, 3-hydroxylig ist die Bezeichnung 1-, 2-, 3-atomig gebräuchlicher, wenn auch weniger gerechtfertigt.

Acetaldehyd oder Essigsäurealdehyd,

$$\begin{array}{c} H_3C - C - H. \\ \phantom{H_3C - {}}\| \phantom{{} - H.} \\ \phantom{H_3C - {}}O \phantom{{} - H.} \end{array}$$

8. Ketone sind Verbindungen des Radicals Carbonyl mit zwei einwertigen Kohlenwasserstoffresten, z. B. Aceton oder Dimethylketon,

$$\begin{array}{c} CH_3 - C - CH_3. \\ \| \\ O \end{array}$$

9. Organische Säuren, welche sämmtlich als charakteristisches Radical die Carboxylgruppe, $O = \overset{|}{C} - OH$, ein oder mehrere Male an Stelle von ebenso vielen Wasserstoffatomen der Muttersubstanzen enthalten. Die Carboxylgruppe ist als Rest der Kohlensäure, $CO\!<\!\begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$, zu betrachten, der nach Abzug von Hydroxyl verbleibt. Ihr Wasserstoffatom ist durch Metalle ersetzbar. Die Basicität der Säuren wird durch die Zahl der Carboxylgruppen bestimmt. Beispiele für einbasische Säuren sind: Essigsäure, $CH_3 . CO_2H$, Palmitinsäure, $C_{15}H_{31} . CO_2H$, Benzoësäure, $C_6H_5 . CO_2H$. Für zweibasische: Bernsteinsäure, $C_2H_4\!<\!\begin{smallmatrix} CO_2H \\ CO_2H \end{smallmatrix}$, Weinsäure, $C_2H_2(OH)_2\!<\!\begin{smallmatrix} CO_2H \\ CO_2H \end{smallmatrix}$. Wie die Mineralsäuren, das sind jene Säuren, welche keinen Kohlenstoff enthalten, Anhydride durch Wasseraustritt und Chloride durch Ersatz der Hydroxyle vermittelst Chlor bilden, so auch die organischen Säuren, wie die Existenz beispielsweise des Essigsäureanhydrids, $\begin{smallmatrix} CH_3 - CO \\ CH_3 - CO \end{smallmatrix}\!>\!O$, und Essigsäurechlorids, $CH_3 - \underset{\underset{Cl}{|}}{C} = O$, beweist.

Wird das Hydroxyl im Carboxyl der organischen Säuren durch den Ammoniakrest $- NH_2$, Amid, ersetzt, so gelangt man zu den Säureamiden, z. B. $CH_3 - \underset{\underset{NH_2}{|}}{C} = O$, Essigsäureamid oder Acetamid.

10. Die organischen Stickstoffbasen sind Substitutionsproducte des Ammoniaks, welche entstehen, indem man die Wasserstoffe des Ammoniaks und des Ammoniumhydroxydes theilweise oder ganz durch Kohlenwasserstoffreste oder andere organische Radicale ersetzt. Als eine der bekanntesten kann beispielsweise das Anilin, $C_6H_5 . NH_2$, angeführt werden.

11. Nitrokörper sind Verbindungen, welche ein oder mehrere Male die Nitrogruppe, $-N\!\begin{smallmatrix} -O \\ -O \end{smallmatrix}\!>$, enthalten.

12. Die Sulfonsäuren sind durch das Vorhandensein des Schwefelsäurerestes, $-SO_3H$ oder $-S\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ -OH\\ \searrow O\end{smallmatrix}$, der ein oder mehrere Male in je einem Molecül der Verbindung enthalten sein kann, gekennzeichnet.

In dieser Eintheilung sind bloß die Haupttypen der organischen Verbindungen berücksichtigt. Es gibt eine Unzahl von Kohlenstoffverbindungen, welche gleichzeitig mehreren dieser Classen angehören. So ist die Milchsäure, $CH_3 - CH.OH - COOH$, gleichzeitig ein Alkohol und eine Säure. Die Variation in dem Charakter dieser Verbindungen wird dadurch fast unübersehbar mannigfaltig.

Wir wollen nun aus der großen Zahl der Kohlenstoffverbindungen die für das praktische Leben wichtigsten herausgreifen und jedesmal der näheren Besprechung ihrer Eigenschaften, Darstellungsmethoden und Verwendungsarten, einige nach Möglichkeit kurze theoretische Bemerkungen zur Charakteristik der Classe, der sie angehören, vorausschicken.

Kohlenwasserstoffe.

Die Kohlenwasserstoffe sind gewerblich darum so wichtig, weil sie, und zwar die einfachst zusammengesetzten der Fettreihe, den Hauptbestandtheil des Leuchtgases bilden, weil ferner die hochmolecularen von ihnen das Petroleum, das Erdwachs und das Paraffin zusammensetzen, während die aromatischen Kohlenwasserstoffe einen technisch überaus wertvollen Bestandtheil des Steinkohlentheers ausmachen.

Die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe zerfallen in mehrere Unterabtheilungen: 1. in die gesättigten und 2. in die ungesättigten. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind nach der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} zusammengesetzt. Sie werden auch Grenzkohlenwasserstoffe oder Paraffine genannt, Grenzkohlenwasserstoffe, weil ihre Wasserstoffatomzahl der Grenze des Sättigungsvermögens der in den Molecülen enthaltenen einfach gebundenen Kohlenstoffatome entspricht — Paraffine*), weil sie sehr indifferente widerstandsfähige Körper sind. Es ist eine große Zahl von diesen Verbindungen bekannt, welche eine regelmäßige Reihe bilden, derart, daß die Glieder derselben in ihrer Zusammensetzung sich um ein oder mehrere CH_2 unterscheiden. Solchen Reihen, man nennt sie homologe Reihen, werden wir unter den organischen Verbindungen noch sehr oft begegnen. Sie umfassen immer chemisch gleichartige Verbindungen, deren physikalische Eigenschaften sich von Glied zu Glied in regelmäßiger Stufenfolge ändern. Daß dies auch bei den Paraffinen der Fall ist, geht aus nachfolgender Zusammenstellung deutlich hervor.

*) Parum affines, wenig (chemisch) verwandt.

Name des Paraffins	Molecularformel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht im flüssigen Zustande
Methan	CH_4	—	Gas	—
Aethan (Dimethyl)	C_2H_6	—	»	—
Propan (Methyläthyl) . .	C_3H_8	—	unterhalb -17	—
Norm. Butan (Diäthyl, Methylpropyl)	C_4H_{10}	—	$+1$	—
Norm. Pentan	C_5H_{12}	—	38	0·626
» Hexan	C_6H_1	—	71	0·663
» Heptan	C_7H_{16}	—	99	0·6967
» Octan	C_8H_{18}	—	125	0·718
» Nonan	C_9H_{20}	-51	149·5	0·7330
» Decan	$C_{10}H_{22}$	-32	173	0·7456
» Undecan	$C_{11}H_{24}$	$-26·5$	194·5	0·7745
» Dodecan	$C_{12}H_{26}$	-12	214	0·773
» Tridecan	$C_{13}H_{28}$	$-6·2$	234	0·775
» Tetradecan	$C_{14}H_{30}$	$+4·5$	252·5	0·775
» Pentadecan	$C_{15}H_{32}$	$+10$	270·5	0·775
» Hexadecan	$C_{16}H_{34}$	$+18$	287·5	0·775
» Heptadecan	$C_{17}H_{36}$	$+22·5$	303	0·776
» Octodecan	$C_{18}H_{38}$	$+28$	317	0·776
» Nonadecan	$C_{19}H_{40}$	$+32$	330	0·777

Wir sehen, wie in regelmäßiger Weise mit steigender Kohlenstoffatomzahl die Flüchtigkeit abnimmt, die Siedepunkte sich erhöhen, die Verbindungen schwerer schmelzbar werden und ihre specifischen Gewichte im flüssigen Zustande regelmäßig anwachsen.

Die Paraffine bilden sich bei der trockenen Destillation sehr vieler in unzersetztem Zustande nicht flüchtiger organischer Substanzen. So durch Erhitzen von Holz, Torf, fossiler Kohle, Fett u. dgl. Die gasförmigen von ihnen finden sich daher im Leuchtgase, die flüssigen im sogenannten leichten Steinkohlentheeröl, die festen im Paraffin der Holzdestillationsanstalten. Sie finden sich ferner fertig gebildet im Erdwachs (Ozokerit) und Petroleum, sie können jedoch sämmtlich künstlich in ganz systematischer Weise dargestellt werden.

Die Synthese des Methans ist bereits Seite 264 dargelegt worden. Vom Methan aus gelangen wir durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlichte zum Methylchlorid, $CH_3\,Cl$. Dieses läßt sich durch Erhitzen mit Wasser nach der Gleichung:

$$CH_3\,Cl + HOH = CH_3\,OH + HCl$$

in Methylalkohol oder Holzgeist umwandeln, welcher durch Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure in Methyljodid, $CH_3\,J$, übergeht:

$$CH_3\,OH + HJ = CH_3\,J + HOH.$$

Aus Methyljodid entsteht nun durch Einwirkung von Natrium Dimethyl oder Aethan neben Jodnatrium:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} \boxed{\begin{array}{lcr} J & & Na \\ & + & \\ J & & Na \end{array}} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} Na\,J \\ \\ Na\,J \end{array}$$

In ähnlicher Weise kann man vom Aethan zum Aethyljodid, C_2H_5J, gelangen, aus welchem man entweder, indem man es für sich allein auf Natrium einwirken läßt, Diäthyl oder normales Butan (Gleichung *b*), oder indem man es gemengt mit Jodmethyl der Wirkung des Natriums aussetzt, Propan (Gleichung *a*) darstellen kann:

$$a)\quad \begin{array}{l} C_2H_5 - \\ \\ CH_3\ - \end{array} \boxed{\begin{array}{lcr} J & & Na \\ & + & \\ J & & Na \end{array}} = \begin{array}{l} C_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2\,Na\,J$$

(C₃H₈, Propan.)

$$b)\quad \begin{array}{l} C_2H_5 - \\ \\ C_2H_5 - \end{array} \boxed{\begin{array}{lcr} J & & Na \\ & + & \\ J & & Na \end{array}} = \begin{array}{l} C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5 \end{array} + 2\,Na\,J$$

(C_4H_{10} norm. Butan.)

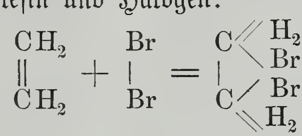
Aus Propan läßt sich Propyljodid, aus Butan Butyljodid gewinnen. Das erstere liefert für sich allein mit Natrium Hexan, mit Jodäthyl und Natrium Pentan, während man aus dem Butyljodid Octan oder Heptan gewinnen kann, je nachdem man es für sich oder gemengt mit Propyljodid auf Natrium einwirken läßt. Die neu dargestellten Kohlenwasserstoffe können zur Erzeugung neuer Jodide und diese wieder zur Synthese neuer Kohlenwasserstoffe verwendet werden, so daß es keiner Schwierigkeit unterliegt, einen jeden Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe synthetisch auf einem mehr oder minder großen Umwege aus dem Methan oder, da ja dieses indirect aus Kohlenstoff und Wasserstoff gewonnen werden kann, aus den Elementen darzustellen.

In gewerblicher Beziehung interessirt uns aber die Bildung der Paraffine durch trockene Destillation von Holz- und Steinkohlen sowie das Vorkommen im Petroleum und Ozokerit weit mehr wie die dargelegten theoretisch wichtigen synthetischen Bildungsweisen. Da jedoch sowohl im Leuchtgase als auch im Petrolenm und Erdwachs nicht ausschließlich Paraffine, sondern auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe enthalten sind, wollen wir der Besprechung dieser Producte noch einige Bemerkungen über solche ungesättigte Verbindungen vorangehen lassen.

Die einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe oder Olefine, C_nH_{2n}, enthalten um je zwei Wasserstoffatome weniger im Molecül als die correspondirenden Glieder der Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe. In chemischer Beziehung unterscheiden sie sich von ihnen vor allem durch ihre Fähigkeit, zwei Atome Halogen oder ein Molecül Halogenwasser-

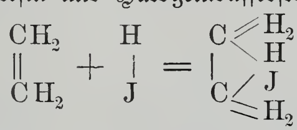
stoff*) oder ein Molecül Schwefelsäure, endlich ein Molecül unterchloriger Säure zu addiren und dadurch in gesättigte Verbindungen überzugehen, die man auch als Substitutionsproducte der entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffe betrachten kann. Die durch Addition von Halogen oder Halogenwasserstoffsäure entstandenen Verbindungen werden durch nascirenden Wasserstoff in Paraffine umgewandelt. Das Halogen in den Additionsproducten der Olefine kann leicht durch andere Atome und Atomgruppen ersetzt werden, so daß diese Verbindungen gewissermaßen als Brücke zu den mannigfachsten Classen anderer organischer Körper dienen können. Ein zweites unterscheidendes Moment zwischen Olefinen und Paraffinen liegt in der leichteren Oxydirbarkeit der ersteren gegenüber der fast völligen Unangreifbarkeit der letzteren durch Oxydationsmittel. Die Oxydation findet immer in der Weise statt, daß entweder an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome des Olefins sich je ein Hydroxyl anlagert oder das Molecül an der Stelle der doppelten Bindung zerrissen wird und zwei Molecüle kohlenstoffärmerer sauerstoffhältiger Verbindungen entstehen. Zur Erläuterung des Gesagten sollen in den nachfolgenden Gleichungen die chemischen Metamorphosen des einfachsten Olefins, des Aethylens, C_2H_4, dargestellt werden.

1. Addition von Olefin und Halogen:



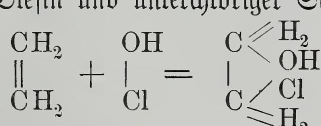
Aethylendibromid oder
sym. Dibromäthan

2. Addition von Olefin und Halogenwasserstoff:



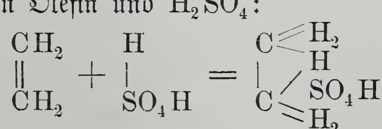
$C_2H_5J_1$ Aethyljodid.

3. Addition von Olefin und unterchloriger Säure:



Aethylenchlorhydrin.

4. Addition von Olefin und H_2SO_4:



$C_2H_5HSO_4$ saures Aethylsulfat,
Aethylätherschwefelsäure.

---

*) Wasserstoff im Entstehungszustande.

5. Austausch von Halogen gegen andere Atome und Atomgruppen in den Additionsproducten von Olefinen und Halogenverbindungen:

$$2\ C_2H_5J + K_2S = {C_2H_5 \atop C_2H_5}{>}S + 2\,KJ.$$

Aethylsulfid

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2J \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ OH \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ J \end{array}$$

Aethylalkohol

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2J \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ NH_2 \end{array} + NH_3 = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2\,.\,NH_2 \\ (C_2H_5\,.\,NH_2) \end{array} + NH_3\,.\,HJ$$

Ammoniak — Aethylamin — Ammoniumjodid

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2J \end{array} + \begin{array}{c} K \\ | \\ SO_3K \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2\,.\,SO_3K \\ (C_2H_5\,.\,SO_3K) \end{array} + \begin{array}{c} K \\ | \\ J \end{array}$$

schweflig-saures Kalium — Aethylsulfonsaures Kalium

$$\begin{array}{c} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} + \begin{array}{c} HOH \\ \\ HOH \end{array} = \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{c} HJ \\ \\ ÖJ \end{array}$$

Aethylenalkohol oder Aethylenglycol

6. Oxydation von Olefinen:

$$a)\quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} + O + HOH = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH\,.\,OH \\ | \\ CH_2\,.\,OH \end{array}$$

Propylen — Propylenalkohol, Propylenglycol

$$b)\quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} + 2\ O_2 = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO\,.\,OH \\ \text{Essigsäure} \\ + \\ HCOOH \\ \text{Ameisensäure} \end{array}$$

Propylen

Von den synthetischen Darstellungsweisen erwähnen wir bloß eine, die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln, wie concentrirte Schwefelsäure oder Chlorzink, auf die einhydroxyligen Alkohole der Paraffinreihe:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array} = \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + H_2O.$$

Die homologe Reihe der Olefine mit den zugehörigen physikalischen Eigenschaften findet sich in den wichtigsten Gliedern derselben in folgender Tabelle zusammengestellt:

Name des Olefins	Molecular-formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht im flüssigen Zustande
Aethylen	C_2H_4	—	— 105°	—
Propylen	C_3H_6	—	—	—
α = Butylen.	C_4H_8	—	5	—
β = Butylen.	C_4H_8	oberhalb — 65	+ 1	0·635
Isobutylen	C_4H_8	—	— 6	—
Norm. α = Amylen (Propyläthylen)	C_5H_{10}	—	40	—
Norm. β = Amylen (Symmetrisches Methyläthyläthylen)	C_5H_{10}	—	36	—
Norm. α = Hexylen . . .	C_6H_{12}	—	—	—
» β = Hexylen . . .	C_6H_{12}	—	67	0·6997
» Dodecylen	$C_{12}H_{24}$	— 31·5	96	0·7954
» Tetradecylen	$C_{14}H_2$	— 12	127	0·7936
» Hexadecylen	$C_{16}H_{32}$	+ 4	154	0·7917
» Octodecylen	$C_{18}H_{36}$	+ 18	179	0·7910

Außer den Olefinen ist noch eine Reihe von ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus der Gruppe der Fettkörper bekannt, deren Glieder nach der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-2}$ zusammengesetzt sind. Diese Reihe zerfällt in zwei Unterabtheilungen: Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe, welche ein dreifach gebundenes Kohlenstoffatompaar enthalten, und solche der Isallylenreihe, in denen zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatompaare vorhanden sind.

Das Acetylen, $HC \equiv CH$, und das Allylen, $H_3C - C \equiv CH$, sind Repräsentanten der einen, das Isallylen, $CH_2 = C = CH_2$, und das Divinyl, $CH_2 = CH - CH = CH_2$, Vertreter der anderen Körpergruppe. Genauer studirt sind bisher nur die Acetylenkohlenwasserstoffe. Besonders eigenthümlich ist ihnen die Fähigkeit, vier Atome Halogen oder zwei Molecüle Halogenwasserstoff in zwei Phasen zu addiren und in Berührung mit ammoniakalischer Kupferchlorür- oder Chlorsilberlösung metallhältige Verbindung zu liefern, welche in einigen Fällen explosiv sind. Diese beiden Gruppenreactionen sollen vermittelst der nachfolgenden Gleichungen am Acetylen veranschaulicht werden:

Addition von Brom:

$$\text{a)}\quad \begin{array}{c}CH\\ \equiv\\ CH\end{array} + \begin{array}{c}Br\\ \\ Br\end{array} = \begin{array}{c}CHBr\\ \|\\ CHBr\end{array}$$

Acetylendibromid
oder Dibromäthylen

$$\text{b)}\quad \begin{array}{c}CHBr\\ \|\\ CHBr\end{array} + \begin{array}{c}Br\\ \\ Br\end{array} = \begin{array}{c}CHBr_2\\ |\\ CHBr_2\end{array}$$

Acetylentetrabromid
oder Tetrabromäthan

Bildung einer Metallverbindung:

$$\text{c)}\quad \begin{array}{c}CH\\ \equiv\\ CH\end{array} + \begin{array}{c}Cu-Cl\\ |\\ Cu-Cl\end{array} + NH_3 = \begin{array}{l}CH\\ \equiv\\ C-Cu-Cu-Cl\end{array} + NH_4Cl$$

rothes, explosives
Acetylenkupferchlorür

Von den allgemeinen Bildungsweisen der Acetylenkohlenwasserstoffe braucht hier bloß ihre Entstehung bei Einwirkung von Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung auf die Halogenadditionsproducte der Olefine erwähnt zu werden:

$$\begin{array}{ccc}CH & H & Br\\ | & & \\ CH & H & Br\end{array} + 2KOH = \begin{array}{c}CH\\ \equiv\\ CH\end{array} + 2KBr + 2H_2O.$$

Acetylendibromid — Acetylen

Das **Acetylen** speciell bildet sich außerdem bei der unvollkommenen Verbrennung vieler organischer Substanzen oder auch durch die Einwirkung sehr hoher Temperaturen auf Kohlenstoffverbindungen bei Ausschluß von Luft. Als Beispiel für diese Bildungsweisen des Acetylens möge die unvollkommene Verbrennung des Aethans und die Einwirkung der Glühhitze auf Methan in Gleichungen vorgeführt werden:

Aethan vollständig verbrannt:

$$C_2H_6 + 7O = 2CO_2 + 3H_2O.$$

Aethan unvollständig verbrannt:

$$C_2H_6 + 2O = \underset{\text{Acetylen}}{C_2H_2} + 2H_2O.$$

Die unvollkommene Verbrennung des Aethans kann auch zur Bildung von Aethylen oder zur Bildung von Kohlenstoff führen:

$$C_2H_6 + O = C_2H_4 + H_2O$$
$$C_2H_6 + 3O = 2C + 3H_2O.$$

Gewöhnlich spielen sich bei der unvollkommenen Verbrennung gas- oder dampfförmiger Substanzen alle oder mehrere von diesen Processen gleichzeitig ab. Es bilden sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe verschiedener Sättigungsgrade und scheidet sich Kohle als Ruß aus.

Die Einwirkung der Glühhitze auf Methan oder andere Kohlenwasserstoffe der Fettreihe führt zur Bildung nicht bloß des Acetylens, sondern auch einer ganzen Anzahl von Homologen des Methans, des Aethylens und selbst aromatischer Kohlenwasserstoffe und läßt daneben Kohle in einer besonders dichten Form, identisch mit der bei der Leuchtgasfabrikation auftretenden Retortenkohle, entstehen. Die Bildung des Acetylens wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$2\,CH_4 = C_2\,H_2 + 3\,H_2.$$

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe verdanken ihre Entstehung bei diesem complicirten Processe der Vereinigung entweder mehrerer Acetylenmolecüle miteinander, oder der Verbindung von Acetylenmolecülen mit Molecülen anderer, gleichzeitig gebildeter Kohlenwasserstoffe. So weiß man, daß Acetylen, für sich durch glühende Röhren geleitet, hauptsächlich Benzol liefert:

$$3\,C_2\,H_2 = \underset{\text{Benzol}}{C_6\,H_6}.$$

Wir haben nun im Vorhergehenden die theoretischen Grundlagen für eine rationelle Besprechung der Darstellung und Eigenthümlichkeiten jener Beleuchtungsstoffe gewonnen, welche wesentlich aus Kohlenwasserstoffen bestehen. Diese Stoffe sind entweder bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, wie das Steinkohlengas, das Torfgas, das Oelgas, das carburirte Wassergas und carburirte Luft, oder flüssig, wie das Petroleum, oder endlich fest wie das Paraffin und das aus dem Ozokerit dargestellte, dem Paraffin sehr ähnliche Ceresin. Ueber die Darstellung des Wassergases wurde bereits Seite 59 gesprochen. Hier wäre bloß zu erwähnen, daß dieses Gas, welches mit schwach blauer Flamme brennt, ohne weitere Präparation bloß zum Heizen, zu Beleuchtungszwecken aber erst dann verwendet werden kann, wenn man demselben Dämpfe solcher leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe beimengt, die selbst mit leuchtender Flamme brennen — carburirtes Wassergas. Bei Benützung von Luft, welche beim Durchstreichen durch die flüchtigsten Antheile des Rohpetroleums, des sogenannten Gasolins oder Petroleumäthers, die Eigenschaft annimmt, mit leuchtender Flamme zu brennen, verwendet man eigentlich nur die Gasolindämpfe, während die Luft gewissermaßen nur zum Transporte derselben dient. Die Gasarten, die man durch trockene Destillation der verschiedensten organischen Materien, wie Holz, Harz, Oel, Torf u. s. w., gewinnt, weichen in ihrer Zusammensetzung und Darstellungsweise nicht bedeutend von der des Steinkohlengases ab, so daß es genügen wird, wenn wir uns hier bloß vorwiegend mit diesem beschäftigen.

Das Steinkohlengas.

Das gewöhnliche Leuchtgas tritt neben anderen, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen und neben festen Körpern auf, wenn man Steinkohlen bei Ausschluß der Luft in Retorten hohen Temperaturen aussetzt oder, wie man sich gewöhnlich kürzer ausdrückt, der trockenen Destillation unterwirft. Weder

das Gas noch die anderen Producte, die hierbei erhalten werden, sind einheitlicher Natur. Sie enthalten vielmehr eine große Zahl der verschiedensten Verbindungen, welche, soweit sie genauer bekannt sind, in der nachfolgenden Zusammenstellung aufgezählt werden. Es muß vorausgeschickt werden, daß man unter Ammoniakwasser jenen Theil der Destillationsproducte der Steinkohle versteht, der sich mit Wasser in jedem Verhältnisse mischen läßt, demnach selbst wässeriger Natur ist, unter Theer hingegen jenen, der das Aussehen und die Consistenz eines schwarzen Oeles besitzt und sich mit Wasser nicht mischt. In jenen Anstalten, die sich ausschließlich mit der Verarbeitung dieses für die Industrie so wichtigen Productes beschäftigen, wird der Theer in eine ganze Reihe der verschiedensten Kohlenwasserstoffe, sowohl flüssige wie feste, Carbolsäure und ähnliche Körper, stickstoffhältige Substanzen basischer Natur und endlich in Asphalt zerlegt. Alle diese Substanzen sind im Theer nicht etwa chemisch gebunden, sondern bloß mechanisch gemengt vorhanden.

Die Bestandtheile des eigentlichen Leuchtgases sind zu unterscheiden in solche, die bei einer relativ geringen Abkühlung des Gases sich in flüssiger oder fester Form ausscheiden (Dämpfe), und solche, die auch bei niedriger Temperatur gasförmig bleiben. Daneben unterscheidet man die Bestandtheile, die unter starker Lichtentwicklung verbrennen, als Lichtgeber und diejenigen, die entweder nicht oder nur schwach leuchtend verbrennen und zum Theile die Wirkung von Verdünnungsmitteln ausüben, zum Theile gewissermaßen nur als heizende Bestandtheile dienen; man pflegt sie auch als Lichtträger zu bezeichnen. Dazu kommen noch schwefelhältige Kohlenstoffverbindungen, Stickstoff und Sauerstoff als verunreinigende Bestandtheile.

Unter Coaks versteht man den Rückstand, der nach beendigter Destillation in den Retorten verbleibt, und welcher 90 bis 95 Procent Kohlenstoff und 10 bis 5 Procent Schwefeleisen und erdige Bestandtheile enthält.

Producte der Kohlendestillation.

I. Cokes		Kohlenstoff	
		Schwefeleisen ($Fe_7 S_8$)	
		Erdige Bestandtheile	
Ammoniakwasser	Hauptbestandtheile	Kohlensaures Ammonium	$(NH_4) HCO_3$
		Schwefelammonium	$(NH_4)_2 S$
	Acessorische Bestandtheile	Chlorammonium	$NH_4 Cl$
		Cyanammonium	$NH_4 CN$
		Schwefelcyanammonium	$NH_4 CNS$
III. Theer	Flüssige Kohlenwasserstoffe	Benzol	$C_6 H_6$
		Toluol	$C_7 H_8$
		Xylol	$C_8 H_{10}$
		Pseudocumol, Mesitylen	$C_9 H_{12}$
		Cymol	$C_{10} H_{14}$
	Feste Kohlenwasserstoffe	Naphthalin	$C_{10} H_8$
		Methylnaphthalin	$C_{11} H_{10}$
		Diphenyl	$C_{12} H_{10}$

III. Theer	Feste Kohlenwasserstoffe		Fluoren	$C_{13} H_{10}$
			Anthracen, Phenanthren	$C_{14} H_{10}$
			Fluoranthen	$C_{15} H_{10}$
			Methylanthracen	$C_{15} H_{12}$
			Reten	$C_{16} H_{12}$
			Chrysen	$C_{18} H_{12}$
			Pyren	$C_{16} H_{10}$
	Phenole u. deren Aether		Phenol (Monohydroxybenzol)	$C_6 H_6 O$
			Orthokresol, Parakresol, Metakresol	$C_7 H_8 O$
			Phlorol	$C_8 H_{10} O$
			Rosolsäure	$C_{20} H_{16} O_3$
			Brenzcatechin	$C_6 H_6 O_2$
			Kreosot, bestehend aus den drei Homologen $C_7 H_8 O_2$, $C_8 H_{10} O_2$, $C_9 H_{12} O_2$	Methyläther des Brenzcatechins und damit homologer Körper.
	Basen		Pyridin	$C_5 H_5 N$
			Anilin	$C_6 H_7 N$
			Picolin	$C_6 H_7 N$
			Lutidin	$C_7 H_9 N$
			Collidin	$C_8 H_{11} N$
			Leukolin (Chinolin)	$C_9 H_7 N$
			Iridolin	$C_{10} H_9 N$
			Kryptidin	$C_{11} H_{11} N$
			Acrydin	$C_{12} H_9 N$
			Coridin	$C_{10} H_{15} N$
			Rubidin	$C_{11} H_{17} N$
			Viridin	$C_{12} H_{19} N$
	Asphalt bildende Bestandtheile		Anthracen, Brandharze, Kohle	
IV. Leuchtgas	Leuchtende Bestandtheile oder Lichtgeber	Gase	Acetylen	$C_2 H_2$
			Aethylen	$C_2 H_4$
			Propylen	$C_3 H_6$
			Butylen	$C_4 H_8$
			Allylen	$C_3 H_4$
			Crotonylen	$C_4 H_6$
			Teren	$C_5 H_8$
		Dämpfe	Benzol	$C_6 H_6$
			Styrolen	$C_8 H_8$
			Naphthalin	$C_{10} H_8$
			Methylnaphthalin	$C_{11} H_{12}$
			Fluoren	$C_{13} H_{10}$
			Fluoranthen	$C_{15} H_{10}$
	Brennbare, aber nicht leuchtende Bestandtheile oder Lichtträger		Wasserstoff	H_2
			Sumpfgas (Methan)	CH_4
			Kohlenoxyd	CO
	Verunreinigende Bestandtheile		Kohlensäure	CO_2
			Ammoniak	NH_3
			Cyan	$C_2 N_2$
			Cyanmethyl	$CH_4 CN$
			Schwefelwasserstoff	$H_2 S$
			Geschwef. Kohlenwasserstoffe	
			Schwefelkohlenstoff	CS_2
			Kohlenoxysulfid	COS
			Stickstoff	N

Die Fabrikation des Leuchtgases zerfällt:

a) In Darstellung des rohen Gases durch Destillation der Steinkohlen in den Retorten,

b) die Verdichtung oder Condensation der dampfförmigen Destillationsproducte im Condenser und Scrubber,

c) die Reinigung des Gases.

In Figur 202 ist schematisch die Anlage einer Gasfabrik vorgeführt. A ist die Feuerung des Retortenofens, in welchem 5 bis 7 thönerne Retorten C, einseitig geschlossene Cylinder, die von 100 Kilogramm Kohle bloß zur Hälfte angefüllt werden, eingesetzt sind. N ist die Esse des Ofens. An das vordere Ende der Retorten ist gasdicht und aus dem Ofen hervorragend ein gußeisernes Mundstück befestigt, welches nach oben zu einen röhrenförmigen Ansatz trägt, in welchen eine eiserne Röhre zur Fortleitung der gasförmigen Destillationsproducte eingesetzt wird. Vorne kann dieses Mundstück durch eine eiserne Platte verschlossen werden, welche zum Zwecke der Füllung (Laden, Chargiren) und Entleerung der Retorten abgehoben werden kann. Soll die Retorte entleert werden, so öffnet man diesen Deckel und zündet sofort, um Explosionen zu vermeiden, das noch in der Retorte verbliebene Gas an. Die Coaks werden herausgezogen und entweder noch glühend zur Heizung verwendet oder mit Wasser abgelöscht. Man verbraucht gewöhnlich die Hälfte der erzeugten Coaks zur Heizung der Oefen. Unmittelbar nach dem Chargiren und Verschließen der Retorten findet eine massenhafte Gasentwicklung statt, die sich allmählich verlangsamt und nach drei bis vier Stunden ihr Ende erreicht. Durch die vertical stehenden Aufsteigröhren, die an das vordere Ende der Retorten angefügt sind (D in Fig. 203), gelangen die Destillationsproducte in eine horizontalliegende, röhrenförmige, gewöhnlich eine ganze Ofenreihe verbindende Vorlage (Hydraulik), welche in Figur 202 bei B im Querschnitte, in Figur 203 bei G in der Vorderansicht dargestellt ist. Hier verdichtet sich der schwerer flüchtige Theil der Dämpfe und fließt in condensirtem Zustande durch heberförmige Röhren in die zugehörigen Behälter ab. Die Aufsteigeröhren münden innerhalb der condensirten Flüssigkeit der Vorlage, um eine Communication des Gasraumes derselben mit dem Gasraume der Retorte zu verhindern. Das Gas gelangt aus der Hydraulik durch ein oben in dasselbe einmündendes Rohr in den Condenser oder Verdichtungsapparat, wo es gezwungen wird, ein weitläufiges System von Röhren zu passiren. Das Gußeisen, aus dem diese Röhren bestehen, nimmt die Wärme der durchgehenden Gase auf und gibt sie an die Luft ab. Die Dämpfe kühlen sich dabei so weit ab, daß sie sich zum größten Theile condensiren und in flüssigem Zustande sich in dem Behälter K ansammeln. Dieser ist durch senkrechte, nicht bis an den Boden reichende Scheidewände in mehrere Kammern getheilt. Das Gas, in die erste dieser Kammern eingetreten, kann nur durch den kürzeren Schenkel der Ω-förmigen Röhre entweichen und durch den längeren Schenkel, der unter der Flüssig-

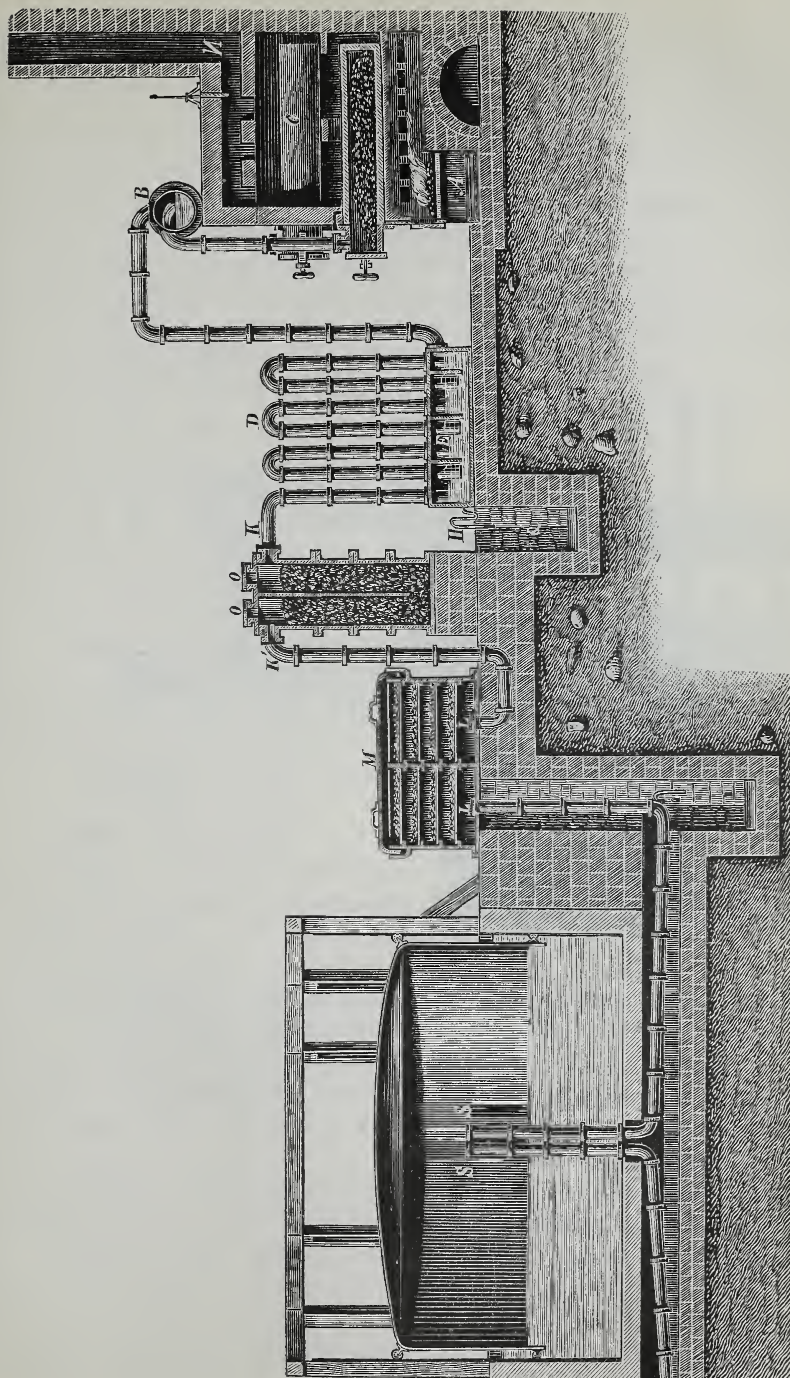
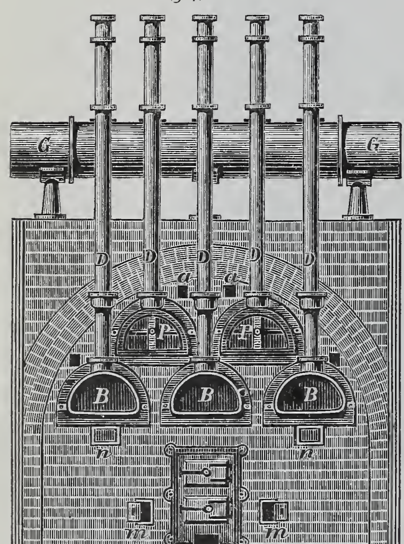


Fig. 202.

keit in K mündet, in die zweite Kammer gelangen. Von dieser nimmt es seinen Weg in die dritte bis in die letzte Kammer und gelangt dann, um noch möglichst viel von den condensirbaren Bestandtheilen zu verlieren, in den Waschapparat oder Scrubber. Dieser besteht — in Figur 202 KK[1] — aus einem Cylinder, der durch eine senkrechte, nicht bis auf den Boden reichende Scheidewand in zwei Theile getheilt ist, die man beide mit Coaksstücken füllt. Ueber die Coaks rieselt fortwährend Wasser, und an dieses gibt das Gas noch einen Theil der verflüssigbaren Producte ab. Es nimmt von K ab seinen Weg von oben nach unten, steigt in der zweiten Kammer des Scrubbers nach aufwärts und entweicht bei K[1] in den Reiniger LL[1] M. Auf dieser Strecke (in Fig. 202 nicht angedeutet) ist der Exhaustor eingeschaltet, eine Saug- und Druckvorrichtung, welcher die Function zukommt, das Gas möglichst rasch aus den Retorten zu saugen, so daß in demselben kein Ueberdruck entsteht, und es in den Reiniger und Gasbehälter zu pressen. Die rasche Fortschaffung des gebildeten Leuchtgases aus den glühenden Retorten ist darum nothwendig, weil das Aethylen, dem das Gas hauptsächlich seine Leuchtkraft verdankt, um so vollständiger, nach der Gleichung

Fig. 203.



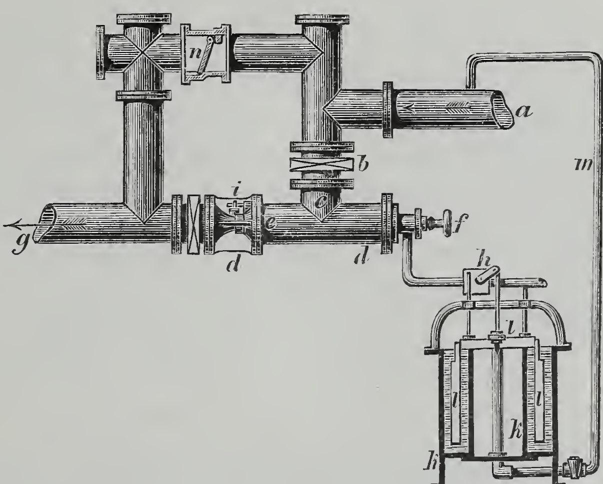
$$C_2 H_4 = CH_4 + C$$

in das nichtleuchtende Methan und Kohlenstoff zerfällt, je länger es im glühenden Retortenraume verweilt. Ueberdies muß ein größerer Druck in den Retorten vermieden werden, weil deren aus Thon gefertigten Wände nicht vollkommen gasdicht sind und darum zu um so größeren Gasverlusten Anlaß geben würden, je höher der Gasdruck innerhalb derselben anwächst In den Retorten darf aber auch kein kleinerer Druck entstehen als in der Atmosphäre außerhalb derselben, weil sonst erhebliche Mengen von Luft und Verbrennungsgasen des Heizmaterials in die Retorten eindringen und das Gas verschlechtern würden.

Die Exhaustoren besitzen die verschiedensten Constructionen. Die einfachsten und leistungsfähigsten sind wohl die seit einigen Jahren eingeführten Dampfstrahlexhaustoren. Ein solcher ist in Figur 204 dargestellt. Das Gas tritt von a in der Richtung des Pfeiles ein, strömt bei c, nachdem es das Schieberventil b passirt hat, in die horizontale Röhre d, in welcher, centrisch eingesetzt, sich die Dampfzuführungsröhre mit dem Schraubenventile f befindet. Der Dampf tritt durch das konische Mundstück bei i

unter Druck aus und reißt das Gas gegen g hinüber, von wo es nach Condensation des Dampfes in den Reiniger eintritt. Von der Geschwindigkeit, mit welcher der Dampf bei i ausströmt, hängt die Intensität der saugenden und drückenden Wirkung des Dampfstrahles ab. Der Dampfzufluß wird automatisch durch das Drosselventil bei k geregelt. Der Hebel dieses Ventils wird nämlich durch eine mittelst Wasser abgesperrte Glocke l bewegt, in welche durch die Nebenleitung m mehr oder weniger Gas eintritt, je nachdem der Druck vor der Einmündung c, also im Scrubber, Condenser, Hydraulik und Retorte, größer oder kleiner ist. Steigt der Druck und tritt mehr Gas in die Glocke ein, so hebt sich diese und das Drosselventil wird mehr geöffnet; es strömt mehr Dampf zu, der Dampfstrahl saugt stärker, der Gasdruck sinkt. Ist der Druck kleiner geworden, so wird

Fig. 204.



auch der Dampfzufluß vermindert. Wird durch Schließung des Schieberventils b der Exhaustor ausgeschaltet, so entweicht das Gas durch eine Hilfsleitung, indem es das Ventil n passirt, direct in den Reiniger.

Man wendet gewöhnlich zweierlei Reiniger an. In dem einen wird vermittelst sogenannter Laming'scher Masse dem Leuchtgase der Schwefelwasserstoff entzogen, in dem anderen vermittelst Kalk das im Gase befindliche Kohlendioxyd', welches die Leuchtkraft desselben bedeutend herabdrücken würde, weggenommen. Die Laming'sche Masse bestand ursprünglich aus einer Mischung von Kalk und Eisenvitriol, welcher, um sie durchlässig zu machen, Häcksel oder Sägespäne zugesetzt waren. Die ursprünglich schwarzgrüne Mischung läßt man so lange an der Luft liegen, bis sie rostbraun wird, und verwendet sie sodann. Das Ferrosulfat setzt sich mit dem Kalk zu Gyps und Eisenhydroxydul um, das durch den Luftsauerstoff schließlich

in Eisenhydroxyd umgewandelt wird. Die wirksame Substanz ist das Eisenhydroxyd, während der Gyps für die Reinigung des Gases bedeutungslos ist. Man hat daher in neuerer Zeit direct Eisenhydroxyd in Form feingemahlenen Raseneisensteins, der angefeuchtet und mit Sägespänen vermengt wurde, verwendet. Der Schwefelwasserstoff des Leuchtgases wirkt auf das Eisenhydroxyd im Sinne folgender Gleichung:

$$Fe_2(OH)_6 + 3H_2S = Fe_2S_3 + 6H_2O.$$

Ist der größere Theil des Eisens in Eisensesquisulfid umgewandelt, so kann die Masse durch längeres Liegen an der Luft wieder wirksam gemacht werden, indem, wie aus folgender Gleichung erhellt, neben Schwefel wieder Eisenhydroxyd entsteht:

$$Fe_2S_3 + 3O + 3H_2O = Fe_2(OH)_6 + 3S.$$

Bei öfterem Gebrauche, wenn der angesammelte Schwefelgehalt bis auf 40 Procent gestiegen ist, verliert die Masse jedoch die Fähigkeit, sich durch Luft regeneriren zu lassen, weil die wirksamen Partikelchen derselben theils von Schwefel, theils von einer schmierigen Hülle theeriger Gasbestandtheile umkleidet werden. Aus der erschöpften Masse läßt sich entweder durch Extraction vermittelst Theeröl oder durch Ausschmelzen unter Wasser bei Hochdruck der Schwefel gewinnen, oder man kann sie auch mit Wasser extrahiren, welches darin angesammelte Ammoniumsalze und Cyanverbindungen (Ferrocyancalcium) aufnimmt, den Rückstand in den Kiesöfen der Schwefelsäurefabriken rösten, das gebildete Schwefeldioxyd in die Bleikammern leiten und den gewonnenen Abbrand wieder auf Laming'sche Masse verarbeiten. Das gewonnene Ferrocyancalcium wird auf Berlinerblau und auf gelbes Blutlaugensalz verarbeitet. Die Ammoniumsalze bestehen hauptsächlich aus Schwefelcyanammonium. Die Laming'sche Masse und der Kalk befinden sich in den Reinigern auf Sieben in Schichten von 15 bis 20 Centimeter Dicke ausgebreitet, wie es in Figur 202 bei M ersichtlich gemacht ist. Der in der Zeichnung dargestellte Reiniger besteht aus zwei durch eine senkrechte Scheidewand getrennten Kammern, deren erste das Gas von unten nach oben und deren zweite es von oben nach unten durchstreicht. Aus dem Reiniger gelangt das Leuchtgas in den Gasbehälter (Gasometer). Dieser besteht aus einem mit Wasser gefüllten, gewöhnlich gemauerten Bassin, der Glocke oder Kuppel, die sich vermittelst seitlich angebrachter Rollenführungen im Bassin frei auf- und abbewegen kann, und den beiden zur Zu- und Abfuhr des Gases dienenden, oberhalb des Wasserniveaus mündenden Röhren. Befindet sich in der Glocke kein Gas, so steht sie mit ihrem unteren Rande auf dem Boden des Bassins auf und ist ganz mit Wasser gefüllt. Zum Zwecke der Füllung wird die Zuführungsröhre geöffnet, die Ableitungsröhre geschlossen, das Gas strömt in die Glocke ein, verdrängt aus dem Innenraume derselben das Wasser und, wenn die verdrängte Wassermasse in ihrem

Gewichte das der Glocke erreicht hat, fängt dieselbe zu steigen an. Man hört mit dem Zuleiten des Gases auf, wenn der untere Rand der Glocke noch 20 Centimeter vom Niveau des Wassers entfernt ist. Es würde zu weit führen, auf die verschiedenen Modificationen in der Construction dieser Gasbehälter näher einzugehen. Ebensowenig kann es unsere Aufgabe sein, in die Technik der Vertheilung des Leuchtgases und der Messung der von den Consumenten verbrauchten Gasmengen einzugehen, hingegen sollen bezüglich der Zusammensetzung des Gases und seiner Prüfung, sowie der chemischen Vorgänge, die sich bei seiner Verbrennung abspielen, noch einige nothwendige Bemerkungen gemacht werden.

Die Leuchtkraft des Gases hängt von jenen Bestandtheilen ab, welche in der früher gegebenen Tabelle als Lichtgeber angeführt sind, namentlich vom Aethylen, Propylen, Benzol- und Naphthalindampf. Das Leuchten der Flamme beim Verbrennen dieser Körper wird durch glühende Partikelchen festen Kohlenstoffes bedingt, welche auf zweierlei Weise entstehen können: entweder dadurch, daß bei unvollkommener Verbrennung vorerst bloß der Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe zu Wasser verbrennt, wie dies gelegentlich schon früher bemerkt wurde, oder daß die Kohlenwasserstoffe durch die bloße Einwirkung der Hitze noch vor der Verbrennung in Grubengas, wohl auch freien Wasserstoff und Kohle zerfallen, wie wir dies bereits beim Aethylen gezeigt haben. Die anderen brennbaren Bestandtheile des Leuchtgases, die in der Tabelle als Lichtträger bezeichnet wurden, brennen mit nichtleuchtender, zum Theile sehr heißer Flamme. Es sind dies der Wasserstoff, das Kohlenoxyd und das Grubengas. Kommt der aus den Lichtgebern gebildete Kohlenstoff in glühendem Zustande, also innerhalb der Flamme, mit Kohlendioxyd in Berührung, so wird er nach der Gleichung

$$C + CO_2 = 2\,CO$$

in Kohlenoxyd umgewandelt, welches nun mit nichtleuchtender Flamme verbrennt. Dieselbe Wirkung hätte eine eine gewisse Grenze übersteigende Beimengung von Sauerstoff, weil ja auch dieser den Kohlenstoff innerhalb der Flamme in Kohlenoxyd umzuwandeln vermag. Bei gleichem Gehalte an Lichtgebern wird demnach die Leuchtkraft des Gases umsomehr herabgesetzt, je größer die darin enthaltenen Mengen von Kohlendioxyd und Sauerstoff sind. Beigemengter Stickstoff, der ja nicht brennbar ist, wirkt nicht nur als Ballast und als Verdünnungsmittel des Gases, sondern thut auch, wie diesbezügliche Versuche bewiesen haben, der Leuchtkraft erheblich Eintrag. Schwefelverbindungen endlich würden beim Verbrennen des Leuchtgases Anlaß zur Bildung von SO_2 und Schwefelsäuredämpfen geben, von welchen merkliche Mengen aus sanitären Gründen in der Luft bewohnter Räume nicht geduldet werden dürfen.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß sich die Prüfung des Leuchtgases nicht bloß auf die photometrische Prüfung der Leucht-

kraft,*) sondern auch auf seinen etwaigen Gehalt an Schwefelwasserstoff und bei genauen Analysen auf die Bestimmung all' der zuletzt genannten Substanzen erstrecken muß.

Zum Zwecke der Analyse lassen sich die Leuchtgasbestandtheile in drei Gruppen unterscheiden:

1. Durch eine Auflösung von Pyrogallol in überschüssigem Aetzkali absorbirbare Körper: Kohlendioxyd und Sauerstoff.

2. Durch rauchende Schwefelsäure absorbirbare Substanzen: Aethylen, Propylen, Benzoldampf.

3. Durch die genannten Mittel nicht absorbirbare Bestandtheile, welche jedoch durch Verpuffung mit Sauerstoff und Bestimmuug der dabei entstandenen Mengen von Kohlendioxyd und Wasser, ihrer Art und Menge nach ermittelt werden können: Wasserstoff, Grubengas, Kohlenoxyd.

Dazu kommt noch Stickstoff, welcher bei der Analyse als Rest erhalten wird.

Bei Verwendung ein und derselben Kohle kann je nach der Temperatur, die in den Oefen herrscht, und je nach der Schnelligkeit, mit welcher das Gas aus den Retorten gesaugt wird, ein Product erhalten werden, welches bald mehr, bald weniger von den lichtgebenden Bestandtheilen, die man infolge ihres größeren specifischen Gewichtes auch als schwere Kohlenwasserstoffe zu bezeichnen pflegt, enthält. Damit gehen Hand in Hand entsprechende Veränderungen in der Leuchtkraft des Gases. Einen relativen Maßstab für den Gehalt des Steinkohlengases an leuchtenden Kohlenwasserstoffen gibt demnach sein specifisches Gewicht. In den Gasanstalten werden daher continuirliche Bestimmungen dieser wichtigen Größe vorgenommen. Zur Wertbestimmung von Leuchtgas wird vielfach auch der Erdmann'sche Gasprüfer verwendet, welcher gestattet, die Menge von Luft zu messen, die man einer Flamme von bestimmter Größe zuführen muß, um ihr alle Leuchtkraft zu nehmen. Je größer dieses Luftquantum, um so größer war der Gehalt des Leuchtgases an lichtgebenden Kohlenwasserstoffen.

Die Darstellung des Holz-, Torf-, Oel-, Mineralöl- und Harzgases beruht, wie die des Steinkohlengases, auf dem Principe der theilweisen Umwandlung der organischen Substanzen in condensirbare Verbindungen, die als Nebenproducte erhalten werden, und Kohlenwasserstoffe der Methan-, Aethylen- und Benzolreihe, deren Gemenge zu Beleuchtungszwecken verwendbar ist. Die Zusammensetzung all' dieser Gase ist qualitativ der des gewöhnlichen Leuchtgases gleich und unterscheidet sich bloß in den Mengenverhältnissen der einzelnen Bestandtheile. Sind die verwendeten Materialien schwefelfrei, so fehlen selbstverständlich in den betreffenden Gasen die im Steinkohlengase immer vorhandenen Schwefelverbindungen. Die nachfolgende Tabelle gestattet einen Vergleich der diversen Gassorten.

---

*) Siehe »Physik«.

	Holzgas	Torfgas	Mineralöl oder Schieferölgas	Steinkohlengas, gereinigt		
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.		Proc.
Schwere Kohlenwasserstoffe	7·24	13·16	25·91	5·09	Aethylen	2·55
					Propylen	1·21
					Dampf von Benzolkohlenwasserstoffen	1·33
Methan	35·30	33 —	54·92	34·02		
Wasserstoff	31·84	35·18	5·65	46·20		
Kohlenoxyd	25·62	18·34	8·94	8·80		

Das Steinkohlengas und die übrigen erwähnten, durch trockene Destillation organischer Substanzen erhaltenen Gassorten dienen hauptsächlich zur Beleuchtung, seltener zur Heizung. Um diese Verwendungen und in neuerer Zeit in denselben gemachten Fortschritte zu verstehen, ist es nothwendig, sich mit der Theorie der Flamme vertraut zu machen.

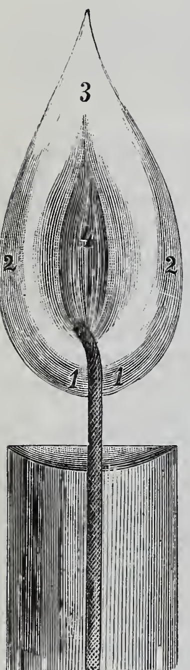
Die Flamme, die beim Verbrennen unser gewöhnlichen und, mit Ausnahme des Leuchtgases, schon seit Alters her üblichen Leucht- und Heizstoffe entsteht, läßt sich definiren als ein Raum, der erfüllt ist entweder von durch ihren eigenen Verbrennungsproceß ins Glühen gekommenen Gasen (Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd und anderen Kohlenstoffverbindungen sowie Wasserstoff) oder von glühenden festen Kohlenstoffpartikelchen, welche in den glühenden Gasen schweben. Nur Flammen der letzten Art besitzen die Eigenschaft hell zu leuchten, während solche, in welchen die festen Theilchen fehlen, nur ein schwach bläuliches Licht verbreiten, ähnlich wie wir dies etwa an brennendem Spiritus sehen. Das Zustandekommen einer Flamme ist, abgesehen von der Gegenwart von Sauerstoff, auch davon abhängig, daß der flammengebende Körper auf eine bestimmte Temperatur, den Entzündungspunkt, gebracht wird, bei welcher die lebhafte Vereinigung der Substanz oder eines Bestandtheiles derselben mit Sauerstoff unter Wärmeproduction stattfindet. Ist dieser Punkt erreicht, so braucht nur neues Material zugeführt zu werden, um die Flamme im Brennen zu erhalten; denn die erst verbrennenden Antheile bringen den nachströmenden Brennstoff ohne äußeres Hinzuthun auf die Entzündungstemperatur. Der Entzündungspunkt eines flüssigen oder festen Brennstoffes liegt immer höher als der eines schon an sich gas- oder dampfförmigen, weil ein Theil der zugeführten Wärme zur Verdampfung, beziehungsweise zur vorhergehenden Schmelzung verbraucht wird. Bei nicht unzersetzt flüchtigen Körpern, die jedoch beim Erhitzen brennbare Gase ausgeben, wie Holz, Steinkohle, Fett, Stearinsäure u. s. w., wird überdies eine erhebliche Wärmemenge zur Herbeiführung dieses Zersetzungsprocesses verbraucht.

Das Brennen eines nicht gasförmigen Materials, z. B. einer Kerze, ist demnach ein viel complicirterer Vorgang als das eines Gases. Indem man einen brennenden Gegenstand an den Docht hält, wird vorerst dieser oder der darin bereits vorhandene Fettstoff auf die Entzündungstemperatur und somit ins Brennen gebracht. Durch die dabei auftretende Wärme wird die Kerzenmaterie in der nächsten Umgebung des Dochtes geschmolzen und steigt nun infolge der Capillarität in diesem auf. Da, wo der Docht in die Flamme hineinragt, findet vorerst ohne Verbrennung trockene Destillation statt, ohne Verbrennung darum, weil die entstandenen Dämpfe nur dort verbrennen können, wo der Luftsauerstoff Zutritt hat, das ist in der äußeren Begrenzung der Flamme und den angrenzenden Regionen. Nur im äußersten Saume findet vollständige Verbrennung auch des Kohlenstoffes statt. Dieser Theil der Flamme ist sehr heiß, aber leuchtet wenig. In den weiter nach Innen liegenden Flammenregionen werden die Dämpfe und Gase durch die Hitze einerseits in sehr fein vertheilten Kohlenstoff, anderseits in Wasserstoff,

Grubengas und ähnliche einfache Körper zerlegt, welche verbrennend die festen Kohlepartikelchen in helles Glühen bringen. Dieser Theil ist der eigentlich leuchtende Flammenmantel. Der innerste Raum, wo keine Verbrennung stattfindet, ist der dunkle und wenig heiße, man kann sogar sagen kalte Flammenkern.

Daß sich alle diese verschiedenen Vorgänge in den verschiedenen Flammentheilen wirklich abspielen, wird uns die Betrachtung einer gewöhnlichen Kerzenflamme — wir könnten ebensogut eine Gasflamme nehmen — zeigen. Wir unterscheiden schon bei oberflächlicher Betrachtung (Fig. 205) einen untersten blaßblau brennenden Theil, 1, die mattleuchtende Hülle, 2, den leuchtenden Flammenkegel, 3, und den dunklen Kern, 4. Hält man in den dunklen innersten Flammenraum die untere Mündung eines beiderseits offenen, dünnen, schräg gestellten Glasrohres und nähert der oberen ein brennendes Zündholz, so sieht man hier ein Flämmchen erscheinen, welches so lange weiter brennt als man die Röhre in derselben Stellung beläßt. Diese Erscheinung beweist, daß im Innern der Flamme wirklich unverbrannte Gase vorhanden sind, eben jene, von welchen ein Theil der Glasröhre aufsteigt und am oberen Ende derselben entzündet werden kann. Den dunklen Flammenkern kann man unter gewöhnlichen Umständen nicht sehen, da er ja ganz vom leuchtenden Mantel der Flamme umhüllt ist. Es gelingt aber leicht, ihn zur Anschauung zu bringen, indem man ein feines Drahtnetz horizontal in die Flamme hält, wo sie am breitesten ist. Die Flamme setzt sich aus weiter unten auseinandergesetzten Gründen über das Drahtnetz hinaus nicht fort, sie wird dadurch abgeschnitten. Sieht man von oben her auf das Netz, so hat man einen horizontalen Querschnitt der Flamme vor sich, in welchem sich der Kern als dunkler Kreis und der lichtgebende Theil als leuchtender Ring darstellt.

Fig. 205.



Für die übrigen Versuche bezüglich der Natur der Flamme bedient man sich an Stelle der Kerze besser einer Leuchtgasflamme. Vermittelst des Bunsen'schen Brenners (Fig. 206) läßt sich zeigen, daß das helle Leuchten der Flamme aufhört, sowie man die Abscheidung von festem Kohlenstoff in derselben durch Mischung des Gases mit Luft vor der Verbrennung verhindert. Zu diesem Behufe ist über die enge Gasausströmungsöffnung ein weiteres Rohr geschoben, welches bei a zwei gegenüberstehende Luftlöcher besitzt, die durch einen ringförmigen Schieber theilweise oder ganz geschlossen werden können. Bei geschlossenen Luftlöchern steigt das Gas im weiten Brennerrohre auf, ohne sich mit Luft zu mengen, und brennt an der oberen Mündung mit leuchtender, rußender Flamme. Der Grund, warum sich im Innern dieser Flamme Kohlenstoff ausscheidet, ist localer Mangel an Sauerstoff. Oeffnet man aber durch Drehung des Ringes die Seitenlöcher und ermöglicht so den Zutritt von Luft, die sich im Brennerrohre nun mit dem Leuchtgase mengt, so verbrennt es schon im Innern des Flammenkegels zu Wasser und Kohlenoxyd, welch' letzteres dann im äußeren Saume in CO_2 übergeht. Unter diesen Umständen verbreitet die Flamme ein schwach blaues Licht und rußt auch nicht. Sie ist überdies viel kleiner als bei geschlossenen Seitenöffnungen und, weil dieselbe Menge Gas demnach in einem kleineren Raume zur Verbrennung gelangt, auch viel heißer.

Um zu zeigen, daß das Innere der Flamme relativ kalt ist, braucht man nur quer durch dieselbe, etwa in ihrem untersten Viertel, einen Holzspan zu legen. Der im Innern der Flamme liegende Theil desselben ist noch unversehrt, während die angrenzenden, der Wirkung des Flammensaumes ausgesetzten Stellen bereits zu verkohlen beginnen. — Es wurde vorhin bemerkt, daß es gelingt, eine Kerzenflamme vermittelst eines

Drahtnetzes abzuschneiden. In noch anschaulicherer Weise gelingt dies mit einer Gasflamme in folgender Art: Man hält bei geöffnetem Gashahne das Drahtnetz etwa 5 Centimeter horizontal über die Brennermündung und entzündet es dann oberhalb des Netzes. Die Flamme brennt nun bloß oberhalb, ohne nach unten durchzuschlagen. Der Grund liegt in der Abgabe von Wärme an das Netz und durch dieses an die umgebende Luft, wodurch verhindert wird, daß das Gas unterhalb des Drahtgewebes auf die Entzündungstemperatur kommt. Das Netz ist um so wirksamer, je engere Maschen es besitzt. Dieser Versuch, weit entfernt, eine müßige Spielerei zu sein, hat in der Davy'schen Sicherheitslampe (Fig. 207) eine sehr ernste Anwendung gefunden: Sie wird in den Steinkohlengruben verwendet und bietet Schutz gegen die »schlagenden Wetter«, d. h. gegen die Explosionen, die eintreten, wenn sich in den Gruben angesammeltes, mit Luft gemengtes Grubengas, CH_4, an offenen Flammen entzündet. Bei den Sicherheitslampen

Fig. 206.

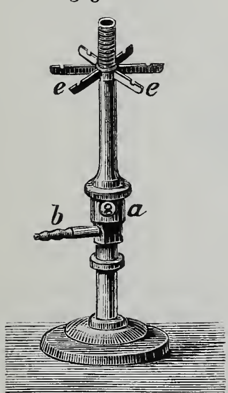
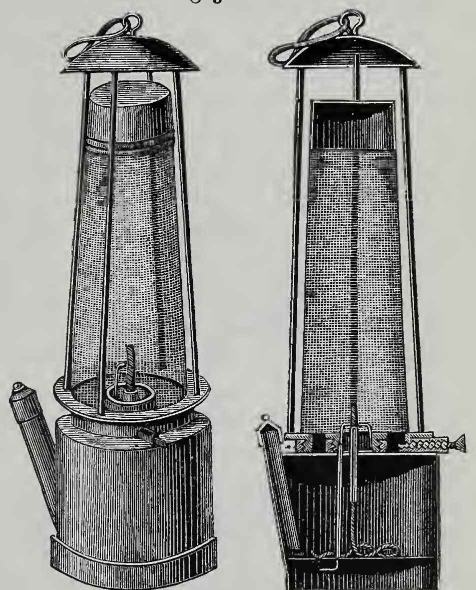


Fig. 207.



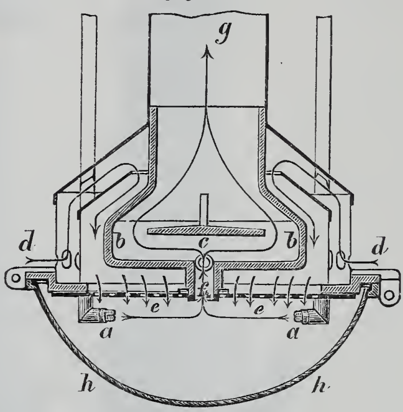
ist die Flamme allseitig durch feines Drahtgewebe geschützt. Bringt man sie in einen Raum, wo sich das genannte explosive Gasgemenge befindet, so kann sich dasselbe zwar innerhalb des Gewebes entzünden, die Entzündung pflanzt sich jedoch nicht nach außen fort.

Leuchtgas, das aus einer Oeffnung von größerem Querschnitte ausströmt, brennt mit rußender Flamme und trübem rothen Lichte, weil die an der äußeren Begrenzung zutretende Luft nicht hinreicht, um die großen Mengen Kohle, die im Innern zur Abscheidung gelangt sind, vollständig zu verbrennen. Da somit ein Theil des Brennmaterials ungenützt entweicht, ist auch die Temperatur einer solchen primitiven Gasflamme nicht hoch genug, um den Kohlenstoff in derselben zum Weißglühen zu bringen. Vergrößert man daher die Oberfläche der Flamme im Verhältnisse zu ihrem Querschnitte und macht so durch Ermöglichung des Zutrittes größerer Luftmengen die Verbrennung vollständiger, so verschwindet der Ruß, die Flammentemperatur wird höher, das Licht weißer. Die Vergrößerung der Flammenoberfläche wird erzielt, indem man das Gas aus kleinen Löchern ausströmen läßt — Lochbrenner — oder aus schmalen Schlitzen —

Schnittbrenner. In den Argandbrennern hat die Luft auch ins Innere der hier ringförmigen Flamme Zutritt und wird die Geschwindigkeit und somit die Menge der die Flamme passirenden Luft durch einen Cylinder, der die Wirkung einer Esse oder Zugvorrichtung ausübt, vermehrt. Die Flamme einer Argandlampe ist auch in der That viel heller als die eines Flachbrenners. Aehnliche Principien kommen auch bei der Beleuchtung mit Oel oder mit Petroleum zur Anwendung. Die Gestaltung der Flamme wird hier durch die Form des Dochtes regulirt.

Der Aufschwung der elektrischen Beleuchtungstechnik hat auch Verbesserungen in der concurrirenden Gasbeleuchtung veranlaßt. Der bedeutendste Fortschritt wurde durch Friedrich Siemens angebahnt, indem er in seinen Regenerativ-Gasbrennern der Flamme Luft zuführt, die durch die Flammengase selbst vorgewärmt wird. Es ist leicht einzusehen, daß eine in heißer Luft brennende Flamme viel höhere Temperatur besitzen muß als eine in kalter brennende, neben Anderem auch, weil sie den als Ballast wirkenden atmosphärischen Stickstoff nur um einen entsprechend geringeren Betrag zu erwärmen braucht. Die unter

Fig. 208.



solchen Umständen höhere Flammentemperatur kommt der Leuchtkraft und der Farbe des Lichtes zugute, indem die Kohlenpartikelchen in stärkeres und weißeres Glühen gerathen.

In Figur 208 sehen wir den schematischen Durchschnitt eines Siemens'schen Regenerativ-Flachbrenners mit horizontaler Flamme. a sind die Brenner, aus denen das Gas in horizontaler Richtung austritt. Die Flamme schlägt in der Richtung der Pfeile gegen die Röhre f, von wo die heißen Flammengase in den Regenerator b b c eintreten. Hier werden sie durch die Platte c gezwungen, längs der Metallwände b b in die Esse g zu entweichen. Durch die saugende Wirkung der letzteren gelangt Luft in die Lampe, die durch die Oeffnungen d d eintretend, in der Richtung der Pfeile außen an der heißen Regeneratorwand vorbeistreicht und, dadurch erwärmt, durch die Löcher des siebartigen Porzellanreflectors e e vorgewärmt in die Flamme tritt. Nach unten ist die Lampe durch die Glasglocke h h abgeschlossen.

Petroleum, Paraffin.

Die Benützung dieses wichtigen, von der Natur in fast fertigem Zustande gebotenen Beleuchtungsmittels datirt aus uralter Zeit. Schon die Griechen und Römer benützten ein auf der Insel Zante gewonnenes Erdöl und brannten das in Agrigent zutage tretende Petroleum unter dem Namen des sicilianischen Oels in ihren Lampen. Die allgemeinere

und rationellere Anwendung datirt jedoch aus einer viel jüngeren Zeit, etwa seit 1860.

Das Erdöl quillt an vielen Stellen der Erdoberfläche freiwillig hervor: Beispielsweise zu Amiano unweit Parma, zu Tegernsee in Baiern, Neufchatel in der Schweiz, Hölle in Holstein, Sehnde bei Hannover, Klein-Schöppenstedt in Braunschweig, zu Bechelbronn bei Altkirch in Deutschland, im Samborer Kreise in Galizien, an zahlreichen Orten in Ungarn, Siebenbürgen, Croatien, Rumänien und Bulgarien, an der Halbinsel Ascheron an der Westküste des Kaspischen Meeres, auf der Insel Tschelepin an der Ostküste des Kaspisees, in Rangoon in Hinterindien, in Nordamerika in jenen Territorien, welche sich vom Ontariosee bis zum Thale des kleinen Hanofha in Virginien erstreckt, und welches die westlichen Grafschaften des Staates von New-York, Pennsylvanien, einen Theil von Ohio, West-Virginia, Kentucky und Tenessee umfaßt. Hauptsächlich betheiligt an der Petroleumproduction sind die amerikanischen, hinterindischen und kaukasischen, allenfalls noch die galizischen Fundorte. An vielen dieser Orte entströmt den Erdspalten oder den Bohrlöchern auch eine große Menge brennbaren Gases, hauptsächlich aus Grubengas und Wasserstoff bestehend, welches entweder direct zu Beheizungszwecken oder in carburirtem Zustande auch zur Beleuchtung verwendet und namentlich in Nordamerika zu diesem Behufe in meilenlangen Röhrenleitungen an die Bedarfsorte transportirt wird. Man hat früher den Ursprung des Erdöls mit dem der Stein- und Braunkohle in Zusammenhang zu bringen versucht, indem man beide als Producte einer, im Laufe eines großen Zeitraumes unter großem Drucke bei hoher Temperatur stattgehabten Zersetzung vorweltlicher Pflanzenreste betrachtete. Dem steht jedoch entgegen, daß die Petroleumquellen und Steinkohlenlager ausnahmslos örtlich weit getrennt gefunden werden. Es sprechen alle neueren Erfahrungen, namentlich die erfolgreichen Untersuchungen von Engler, für einen vorwiegend thierischen Ursprung des Erdöles. Man weiß nun nicht bloß, daß aus der organischen Substanz der Seethiere in großen Tiefen unter dem ungeheueren Drucke der auf ihnen lastenden Wassermassen ein petroleumartiges Product entsteht, sondern vermag auch, wie Engler gezeigt hat, thierisches Fett durch Destillation unter Druck direct in ein Oel zu verwandeln, welches in Bezug auf Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem natürlichen Petroleum vollkommen identisch ist. Da das Erdöl fast sauerstofffrei, das thierische Fett aber sauerstoffhältig ist, so versteht es sich von selbst, daß neben den Kohlenwasserstoffen bei dieser Destillation auch Sauerstoffverbindungen entstehen müssen, die denn auch wirklich in Form von Wasser, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd auftreten. Die chemische Zusammensetzung des Petroleums ist nicht immer die gleiche. Das amerikanische Petroleum besteht seiner Hauptmenge nach aus Kohlenwasserstoffen der Methanreihe und enthält in rohem Zustande eine relativ große Menge leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe, welche unter 150° C. destilliren.

Das kaukasische Petroleum besteht aus Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$, die jedoch nicht ausschließlich der Reihe der Olefine, sondern allem Anscheine nach einer ganz eigenen Gruppe von Kohlenwasserstoffen angehören, die man unter dem Namen Naphtene zusammenfaßt. Wahrscheinlich liegen den Naphtenen ringförmige geschlossene Kohlenstoffatomsysteme zugrunde. Aeußerlich gibt sich die Verschiedenheit des kaukasischen und amerikanischen Petroleums durch das höhere specifische Gewicht des ersteren und durch seinen geringeren Gehalt an leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen zu erkennen. Es fängt erst gegen 150° zu sieden an und liefert nur geringe Mengen von Producten, die unterhalb dieser Temperatur übergehen. Neben Grenzkohlenwasserstoffen und Naphtenen und Olefinen sind im Petroleum auch Benzol und seine Homologen aufgefunden worden, endlich in geringer Menge Körper saurer Natur, die sogenannten Petrolsäuren, die in ihrer Zusammensetzung den Säuren der Oelsäuregruppe gleichen. Das galizische und das deutsche Petroleum stehen in ihrer Zusammensetzung in der Mitte zwischen dem kaukasischen und dem amerikanischen.

Das rohe Petroleum, sowie es vermittelst Bohrlöcher (in Pennsylvanien und Canada) oder in primitiver Weise durch Anlegen von Gruben, die sich freiwillig mit dem Producte füllen (in Galizien), gewonnen wird, oder wie es an vielen Orten spontan zutage tritt, bildet eine dickliche ölige Flüssigkeit von brauner Farbe und grünlichem Reflexe. Wird es erhitzt, so entweichen vorerst die gasförmigen Bestandtheile, die in den flüssigen Kohlenwasserstoffen des Steinöls gelöst enthalten sind. Es sind dies hauptsächlich die uns bekannten Körper: Methan, Aethan, Propan und Butan. Bei guter Kühlung der entweichenden Dämpfe gelingt es, ein Gemenge mehrerer Pentane und homologen Kohlenwasserstoffe zu condensiren, zu einer Zeit, wo ein in den Dampfraum der Destillirblase eingesenktes Thermometer 30—40° C. zeigt. Von da ab steigt, bei weiterem Destilliren, das Thermometer allmählich bis über 300°.

Bei der Petroleumraffination werden nun, wenn das Thermometer bestimmte Temperaturen anzeigt, die Vorlagen gewechselt und so Destillate erhalten, welche je nach ihren Eigenschaften zu den verschiedensten Zwecken verwendet werden. Das Hauptproduct dieser Raffination ist das raffinirte Brennpetroleum des Handels. Es siedet von 170 bis über 300 °. Unterhalb 170 werden folgende Destillationsantheile (Fractionen) getrennt aufgefangen. Von 40 bis 70° der Petroleumäther auch als Keroselen, Rhigolen und Sherwoodöl bezeichnet, von 70 bis 90 das Gasolin oder Kanadol, von 80 bis 110 Naphtha, Benzin, Fleckwasser, von 80 bis 120 Ligroin, 120 bis 170 Putzöl. Diese Fractionen finden folgende Verwendungen: der Petroleumäther als Lösungsmittel für Harze, Kautschuk, Oel, als Kälteerzeugungsmittel, zur Herstellung localer Empfindnngslosigkeit (Anästhesie) in der ärztlichen Praxis; das Gasolin zur Extraction von Fettstoffen aus Samen und Wolle und zur Erzeugung des Luftgases; das Benzin zur Ent=

fernung von Fettflecken und in Amerika zu Heizzwecken. Ligroin wird direct in eigenen Lampen gebrannt und zur Erzeugung einer Sorte von Leuchtgas verwendet. Das Putzöl dient zum Putzen von Maschinenbestandtheilen und als Surrogat von Terpentinöl zum Verdünnen von Oelfarben in Lacken. Die bis 170° übergegangenen Antheile enthalten Kohlenwasserstoffe der Methanreihe vom Pentan an bis etwa zum Undekan, daneben wohl auch die entsprechenden Olefine. Das eigentliche Brennöl enthält Kohlenwasserstoffe, die von 11 bis 20 Kohlenstoffatome und darüber pro Molecül aufweisen.

Das specifische Gewicht des raffinirten, zur Beleuchtung dienenden Petroleums bei 15° soll nicht unter 0·595 und nicht über 0·804 betragen. Ist es nicht sorgfältig raffinirt worden, so verbleibt ihm ein Rest der außerordentlichen Feuergefährlichkeit des Rohpetroleums. Diese beruht auf dem Vorhandensein gelöster gasförmiger und sehr leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe, die, bereits bei gelindem Erwärmen entweichend und mit der darüber befindlichen Luft sich mengend, ein explosives, selbst durch bloß glimmende Körper entzündliches Gasgemisch liefern. Mit Recht wird daher bei Prüfung des zu Beleuchtungszwecken bestimmten raffinirten Petroleums großes Gewicht auf die Bestimmung des Entflammungspunktes gelegt. Der niedrigste Entflammungspunkt, den raffinirtes Petroleum nach der Gesetzgebung der meisten Staaten besitzen darf, liegt bei 37·7°. Von den Apparaten, die zur Ermittelung der Entflammbarkeit dienen, ist der meist angewandte der Abel'sche. Figur 209 stellt denselben mit dem Oelbehälter im Aufriß, mit der Heizvorrichtung im Verticaldurchschnitte dar, während Figur 210 seine perspectivische Ansicht darbietet. A ist der Behälter für das zu prüfende Oel, 58 Millimeter hoch, 51 Millimeter im Durchmesser, mit einem 10 Millimeter vom oberen Rande angebrachten ringförmigen Vorsprunge. Innen befindet sich der aufwärts gerichtete Metallstift a, dessen als Marke dienende Spitze 38 Millimeter über dem Boden des Gefäßes steht. Der dicht schließende Deckel des Behälters trägt das Thermometer b und die Lampe c. Diese, in zwei Zapfen hängend, kann um eine horizontale Axe in Schwingung versetzt werden. Das Quecksilbergefäß des Thermometers muß vollständig ins Oel eintauchen und 38 Millimeter unterhalb des Mittelpunktes des Deckels sich befinden. In diesem sind drei längliche Oeffnungen angebracht: eine mittlere, 13 Millimeter lang, 10 Millimeter breit, und die beiden seitlichen, einander gegenüberstehenden, 7½ Millimeter lang und 5 Millimeter breit, sämmtlich durch den Schieber d verschließbar. Wird dieser herausgezogen, so wird die Lampe durch einen an demselben befindlichen Stift gefaßt und in eine solche Stellung gebracht, daß ihre Mündung gerade die Oberfläche des Deckels berührt. Beim Zurückschieben nimmt sie ihre ursprüngliche Stellung wieder ein. Der Oelbehälter ist von zwei cylindrischen kupfernen Gefäßen umgeben, von denen das innere, BB, 76 Millimeter im Durchmesser, 63½ Millimeter in der Höhe mißt, während die entsprechenden

Dimensionen des Aeußeren 140 und 146 Millimeter sind. Beide sind mit einem aufgelötheten kupfernen Deckel versehen, welcher bei dem inneren Cylinder eine passende Oeffnung zum Einsetzen des Oelbehälters frei läßt und bei dem äußeren mit einem Trichter zum Einfüllen von Wasser versehen ist. Der Oelbehälter sitzt mit seinem vorspringenden Ringe nicht direct auf der kupfernen Deckplatte, sondern auf einem an demselben befestigten Ebenholz-

Fig. 209.

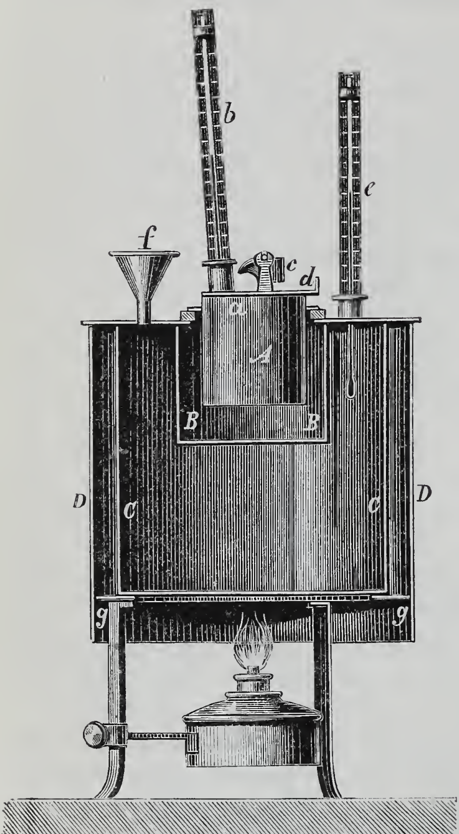
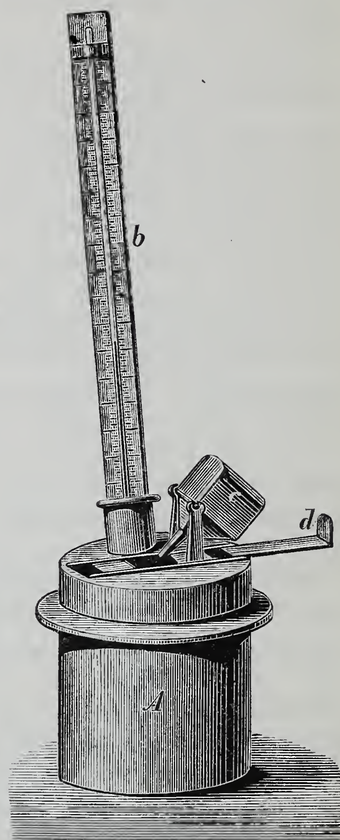


Fig. 210.



ringe auf, um eine Wärmeleitung vom Kupfergefäße zum Deckel des Oelbehälters zu verhindern. Das Thermometer e dient zur Beobachtung der Temperatur des Wassers, der Trichter f zum Einfüllen desselben. Die ganze Vorrichtung ruht auf einem gußeisernen Dreifuß, an dessen Ring g g ein kupferner Mantel D D so befestigt ist, daß der Deckel von C den Mantel oben abschließt. Der Durchmesser des Mantels beträgt 165 Millimeter. An einem der Füße des Gestelles ist vermittelst eines Armes die Heizlampe E derart angebracht, daß der Dochthalter 25·4 Millimeter vom Boden

des Wasserbades entfernt ist. Zur Ausführung einer Probe stellt man den Apparat vor Luftzug geschützt auf, füllt das Wasserbad so weit mit Wasser an, daß dieses aus einer oben angebrachten Mündung eben ausfließt, füllt das Lämpchen c bis zum unteren Ende der Mündung mit Rüböl, beschneidet den Docht so weit, daß er eine Flamme von 3·8 Millimeter Durchmesser liefert, erwärmt das Wasserbad auf 54·5° C., gießt das höchstens 18 $^1/_2$° warme Petroleum bis zur Marke ins Oelgefäß und setzt dieses, mit dem Deckel verschlossen, ins Wasserbad ein. Nun wird das Lämpchen eingehängt und die Temperatur des Oelthermometers genau beobachtet. So wie dieses 19° C. zeigt, wird der Schieber während dreier Schwingungen eines zu diesem Behufe aufgestellten Pendels langsam zurückgezogen, wobei die Oeffnungen bloßgelegt werden und die Flamme sich gegen die mittlere derselben neigt. Mit der vierten Pendelschwingung werden die Oeffnungen rasch wieder geschlossen. Dies wird wiederholt, so oft das Thermometer b um einen Grad angestiegen ist, bis schließlich Entflammung des im oberen Theile des Oelbehälters befindlichen Gasgemisches eintritt.

Von der Entflammbarkeit des Petroleums wohl zu unterscheiden ist die Entzündbarkeit desselben. Während bei Bestimmung des Entflammungspunktes nur die über dem Oele befindlichen Dämpfe sich entzünden, ohne daß auch dieses ins Brennen käme, versteht man unter Entzündungstemperatur diejenige, bei welcher die Entzündung von den Dämpfen auf das Petroleum übergeht und dieses dann fortfährt zu brennen. Zur Beurtheilung der Feuergefährlichkeit einer Petroleumsorte ist bloß der Entflammungspunkt maßgebend, die Kenntniß der Entzündungstemperatur hingegen gestattet zu beurtheilen, ob ein Oel in den gewöhnlichen Petroleumlampen ohne Rußbildung verbrennt oder nicht. Man nimmt gewöhnlich an, daß der Entzündungspunkt nicht höher wie 60° C. liegen dürfe.

Da beim Raffiniren des Petroleums dieses zur Entfernung gewisser durch die Destillation nicht zu beseitigender Verunreinigungen und zur Erzielung einer helleren Farbe mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt wird, die allerdings nach dem Absetzenlassen abgezogen und durch öfteres Schütteln mit immer neuen Mengen Wassers vollends beseitigt wird, muß bei der Prüfung des Brennöles darauf Bedacht genommen werden, ob nicht infolge mangelhaften Waschens mit Wasser ein Rest Säure in demselben verblieben ist. Es genügt, mit destillirtem Wasser zu schütteln und dieses dann auf saure Reaction und vermittelst Chlorbaryum auf Schwefelsäure zu prüfen.

Endlich pflegt man auch das Petroleum auf den Geruch zu prüfen, der nur schwach und nicht penetrant und unangenehm sein darf; anderenfalls sind noch Bestandtheile des Rohöles vorhanden, welche eine gute Raffination entfernt haben soll.

Die Verfälschung des Petroleums mit Braunkohlen-, Torf- und Harzdestillaten wird am besten durch Schütteln mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure ermittelt. Gutes Petroleum bleibt dabei hell, während

sich die Schwefelsäure höchstens gelb färbt, ungenügend gereinigtes, oder mit den angedeuteten Zusätzen verfälschtes Petroleum bewirkt Dunkelfärbung der Schwefelsäure und meist auch eine Temperaturerhöhung von 20 bis 50°, während die normale freiwillige Erwärmung höchstens 5° beträgt.

Die Leuchtkraft des Petroleums wird auf dem gewöhnlichen photometrischen Wege ermittelt.

Neben den flüchtigen Antheilen des Rohpetroleums, wie sie vorhin aufgezählt wurden, werden bei der fractionirten Destillation*) dieses Naturproductes auch Antheile erhalten, welche oberhalb 300° überdestilliren. Die Destillation wird gewöhnlich so weit getrieben, bis der Rückstand in der Destillirblase anfängt einen Qualm auszustoßen. Dieses hochsiedende Destillat ist von dicklicher Beschaffenheit und stellt eine Auflösung fester Kohlenwasserstoffe — im amerikanischen Petroleum von Paraffinen im engeren Sinne — in flüssigen Kohlenwasserstoffen dar. Bei je höherer Temperatur diese Antheile übergehen, um so reicher an festen Verbindungen sind sie. Sie können davon sogar so viel enthalten, daß sie in der Kälte infolge Ausscheidung winziger Kryställchen der starren Kohlenwasserstoffe salbenartige Consistenz annehmen. Solche Producte werden als Vaselin oder Mineralfett in den Handel gebracht. Die flüssig bleibenden »Schweröle« finden jetzt als Mineralschmieröl die ausgedehnteste Anwendung. Gegenüber den thierischen und pflanzlichen Fettsubstanzen, die früher und zum Theile noch jetzt als Schmiermittel benützt wurden, besitzen sie den Vorzug, daß sie chon an und für sich frei von sauren Bestandtheilen und unfähig, durch Ranzigwerden solche zu erzeugen, das zu schmierende Metall in keinerlei Weise angreifen.

Wird die Destillation des Rohpetroleums so weit getrieben als überhaupt noch condensirbare Dämpfe übergehen, so verbleibt in der Retorte eine coaksartige kohlige Masse, die bloß zu Heizzwecken verwendet wird. Wird sie minder weit getrieben, so ist der Rückstand asphalt- oder pechartig und wird in den Gewerben geradeso wie Asphalt verwendet. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, wobei alle nicht in die Reihe $C_n H_{2n+2}$ gehörigen Verbindungen verkohlt werden, die Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe aber erhalten bleiben und entfärbt werden, läßt sich ein farbloses Gemenge fester Paraffinkohlenwasserstoffe gewinnen von beiläufig wachsartiger Beschaffenheit, unter dem Namen Paraffin bekannt. Besonders reich an Paraffin ist das pennsylvanische Petroleum. Die Paraffinsorten des Handels stammen jedoch nicht alle aus dem Erdöl, sondern werden zum Theile in ähnlicher Weise aus den bei der trockenen Destillation des Holzes auftretenden Holztheer oder, und zwar weitaus in größter Menge, aus dem Ozokerit oder dem Erdwachs gewonnen. Dieses Naturproduct findet sich

*) Unter fractionirter Destillation versteht man das Destilliren eines Gemenges verschieden hoch siedender Körper, wobei man diese durch gesondertes Auffangen der bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Antheile zu trennen sucht.

an der Küste des Kaspischen Meeres, in Truchmelien, bei Drohobitsch und Borislav in Galizien, am Nordabhange der Karpathen und des siebenbürgischen Hügellandes und an mehreren Orten in Rumänien und Bulgarien, endlich in Arizona und in Utha in Nordamerika. Der Ozokerit wird der Destillation unterworfen, wobei man flüssige, theils als Schmier-, theils als Brennöl verwendbare Destillate und in der Kälte erstarrende Antheile, das Rohparaffin erhält. Dieses wird in hydraulischen Pressen von allen öligen Verunreinigungen befreit, nochmals einer raschen Destillation unterworfen und das neu erhaltene Destillat, mit farblosem Steinöl zusammengeschmolzen, erstarren gelassen und scharf ausgepreßt. Man gewinnt so ein vollkommen farbloses, in der Nähe von 60^0 schmelzendes Paraffin, dem gewöhnlich noch ein petroleumartiger Geruch anhaftet, der durch längeres Durchleiten von Wasserdampf durch das geschmolzene Product beseitigt werden kann. In manchen Fabriken wird das Rohparaffin behufs Reinigung mit concentrirter Schwefelsäure in der Hitze behandelt, in anderen zur vollkommenen Entfärbung Kohle, die aus thierischen Abfallsmaterien gewonnen ist, verwendet. Paraffin wird endlich auch aus natürlich vorkommendem Asphalt, Erdpech, Erdtheer (Bitumen), ferner aus dem Destillate des Torfes, der Braunkohle, des bituminösen Schiefers, in ähnlicher Weise gewonnen wie aus dem Ozokerit.

Im Gegensatze zum Braunkohlentheer enthält der Steinkohlentheer kein Paraffin, sondern feste Kohlenwasserstoffe, die der aromatischen Reihe angehören, wie Naphthalin $C_{10} H_8$, Anthracen, Phenantren $C_{14} H_{10}$, Körper, die für die Fabrikation künstlicher Farbstoffe von außerordentlicher Bedeutung sind. Die Braunkohlentheerschwelerei wird in ähnlicher Weise betrieben wie die Gewinnung des Holztheeres, auf die später noch genauer eingegangen werden soll.

Der Steinkohlentheer, seine Zusammensetzung und Verarbeitung.

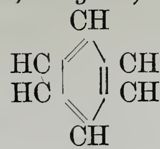
Der in den Leuchtgasfabriken in großen Massen als Nebenproduct gewonnene Steinkohlentheer bildet die Grundlage einer außerordentlich wichtigen, weit verzweigten Industrie. Nicht nur werden auf mehr oder weniger directem Wege daraus Benzol, $C_6 H_6$, und seine Homologen, ferner Naphthalin, $C_{10} H_8$, Phenanthren und Anthracen, $C_{14} H_{10}$, und eine große Zahl anderer Kohlenwasserstoffe, ferner Carbolsäure oder Phenol, $C_6 H_5 . OH$, Anilin, $C_6 H_5 . NH_2$, und seine Homologen gewonnen, Substanzen, die zum Theile nur genannt zu werden brauchen, um ohneweiters an ihre gewerblichen Verwendungen zu erinnern, sondern aus jeder dieser Verbindungen kann eine große Zahl neuer Körper dargestellt werden, die durch ihre Eigenschaften Wichtigkeit in den mannigfaltigsten Zweigen gewerblicher Thätigkeit, in der Farbenfabrikation, Textilindustrie, Pharmacie, Parfumerie, Explosivtechnik, Beleuchtungsindustrie u. s. w. gewonnen haben. So dient das

Benzol, schon an sich vielfach als Lösungsmittel für Fette, Harze, Kautschuk verwendet, zur künstlichen Darstellung des Anilins und der Carbolsäure, das Anilin zur Gewinnung der sogenannten Anilinfarben und einiger anderer stickstoffhältiger Verbindungen, welche als fieberheilende Medicamente Anwendung gefunden haben, so des Antifebrins und indirect des Antipyrins und Kairins und zahlreicher anderer gewerblich wichtiger Verbindungen. Aus Carbolsäure, die selbst als Desinfections- und Conservirungsmittel dient, wird die wichtige Salicylsäure, ferner Resorcin und Pikrinsäure dargestellt, von denen das erstere wieder als Ausgangspunkt zur Darstellung einer ganzen Reihe von Farbstoffen dient, das letztere für sich zum Gelbfärben von Seide und Wolle, außerdem aber auch als Bestandtheil gewisser Explosivpräparate Anwendung gefunden hat. Aus Toluol, $C_6H_5CH_3$, dem nächsten Homologen des Benzols, gewinnt man künstliches Bittermandelöl, nicht bloß in der Parfümerie, sondern auch zur Darstellung von Farbstoffen verwendbar. Das Naphthalin dient als Schutz gegen Motten und ähnliches Ungeziefer und in den Albocarbonbrennern zur Verbesserung des Leuchtgases, dem es im Dampfzustande beigemengt wird. Es werden aber auch daraus durch Hydroxylirung Naphthole, durch Substitution von Wasserstoff durch NH_2 Naphthylamine sowie verschiedene Sulfonsäuren erzeugt, Verbindungen, welche jede für sich der verschiedensten Anwendungen fähig sind. Vom Anthracen aus kann künstliches Alizarin, ferner Alizarinblau dargestellt werden. Diese Aufzählung, die fast ins Endlose fortgeführt werden könnte, dürfte genügen, um zu zeigen, wie wichtig die Theerindustrie bereits geworden ist. Bevor wir näher in die Aufarbeitung des Theers eingehen, möge das unumgänglich Nothwendige über seine Zusammensetzung und jene seiner Bestandtheile, welche in einfacher Weise daraus isolirt werden können, gesagt werden.

Die Hauptbestandtheile des Gastheers sind:

Benzol und Toluol	0·8	Procent
Andere flüssige Kohlenwasserstoffe	0·6	»
Phenol	0·2	»
Naphthalin	3·7	»
Anthracen	0·2	»
Schweres Oel (aus meist unbekannten Substanzen bestehend)	24·0	»
Pech	55·0	»

Diese Angaben beziehen sich auf einen Berliner Gastheer. Die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandtheile können jedoch, je nach der Beschaffenheit der Kohle und je nach der Temperatur, unter welcher die trockene Destillation stattgefunden hat, von Fall zu Fall wechseln, immer aber sind als hauptsächlich verwertbare Bestandtheile Benzol, Phenol, Naphthalin, Anthracen und kleinere Mengen stickstoffhältiger Substanzen darin enthalten.

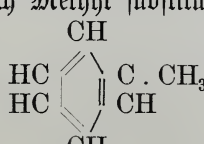
Benzol, $C_6 H_6$, oder nach der gewöhnlich angenommenen, von Kekulé aufgestellten Structurformel  ist ein flüssiger Kohlenwasserstoff, welcher 1825 von Faraday unter den Producten der trockenen Destillation der fetten Oele entdeckt, 1833 von Mitscherlich durch Destillation von Benzoësäure mit überschüssigem Kalk gewonnen und 1847 von Mansfield in reichlicher Menge aus dem Steinkohlentheer isolirt wurde. Die Benzoësäure, $C_6 H_5 CO (OH)$, ist als Benzol zu betrachten, in welchem ein Wasserstoffatom durch das einwertige Radical Carboxyl $O = C - O - H$ (mit freier Valenz am C) ersetzt ist. Die Bildung des Benzols aus benzoësaurem Calcium erfolgt nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C_6 H_5 COO \\ C_6 H_5 COO \end{matrix} > Ca + Ca < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6 H_6 \\ C_6 H_6 \end{matrix} + 2\, Ca CO_3.$$

In welcher Weise das Benzol bei der trockenen Destillation der Steinkohlen entsteht, ist nicht bekannt, schon darum, weil man ja die unmittelbaren Bestandtheile derselben, als deren Zersetzungsproduct es auftritt, bisher nie zu isoliren vermochte.

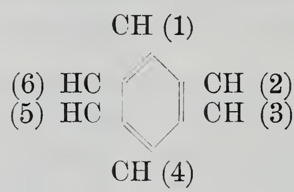
Das reine Benzol vom specifischen Gewichte 0·889 siedet bei 80·6° C. und erstarrt in der Nähe von 0° zu Krystallen, die bei + 8° schmelzen. Es ist ein leicht bewegliches, ätherisch riechendes Liquidum, unlöslich in Wasser, in jedem Verhältnisse mischbar mit Alkohol und Aether, ein vorzügliches Lösungsmittel für Schwefel, Jod, Phosphor, Fette, Harze und Kautschuk. Es brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme.

Das käufliche technische Benzol, wie es als bei 80 bis 120° siedende Fraction durch fractionirte Destillation der flüchtigeren Antheile des Gastheers erhalten und von den Anilinfarbenfabriken verwendet wird, ist keineswegs bloß Benzol, sondern ein Gemenge von diesem und seinen Homologen. Eine Uebersicht über die Reihe dieser Kohlenwasserstoffe bietet die weiter unten folgende Tabelle.

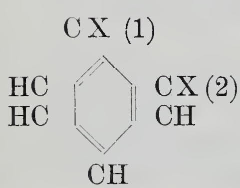
Das dem Benzol zunächst stehende Glied der Reihe, das Toluol, $C_6 H_5 . CH_3$, ist das einzige Methylbenzol, welches der Theorie nach möglich ist, wenn wir die Kekulé'sche Formel als richtig annehmen. Da nach dieser das Benzolmolecül vollkommen symmetrisch gebaut und alle sechs Wasserstoffatome in gleicher Weise gebunden sind, so bleibt es sich gleich, welches von ihnen durch Methyl substituirt wird. Immer resultirt ein und dasselbe Methylbenzol . Dasselbe gilt auch ganz allgemein be-

züglich der Substitution eines Wasserstoffatoms im Benzol durch ein einwertiges Elementaratom oder durch ein einwertiges Radical. Daraus folgt der allgemeine Satz: Es existiren von jeder Art nur einerlei Monosubstitutionsproducte des Benzols. In Wirklichkeit kennt man auch bloß ein Monochlorbenzol, C_6H_5Cl, eine Benzolsulfonsäure, $C_6H_5 . SO_3H$, ein Phenol, $C_6H_5 . OH$, eine Benzoësäure, $C_6H_5 . COOH$, ein Aethylbenzol, $C_6H_5 . C_2H_5$.

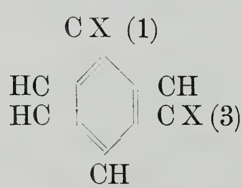
Markiren wir die Wasserstoffatome des Kekulé'schen Benzolschemas von einem beliebigen Punkte ausgehend, durch die aufeinander folgenden Zahlen 1 bis 6, und machen wir die Substitution zweier bestimmter Wasserstoffatome durch beliebige Atome oder Radicale, X, dadurch kenntlich, daß wir die ihnen entsprechenden Zahlen in Klammern neben die Formel des Disubstitutionsproductes schreiben, so ergibt sich aus der Kekulé'schen Benzoltheorie der zweite wichtige Satz: Die Disubstitutionsproducte des Benzols treten jedesmal in drei bloß durch die relative Stellung von X unterschiedenen Isomeren auf. Es existiren Disubstitutionsproducte des Benzols der Stellungen $C_6H_4X_2$ (1, 2), $C_6H_4X_2$ (1, 3), $C_6H_4X_2$ (1, 4), oder in Structurformeln ausgedrückt:



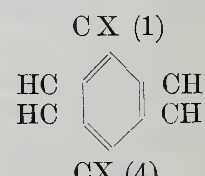
C_6H_6



$C_6H_4X_2$ (1, 2)



$C_6H_4X_2$ (1, 3)

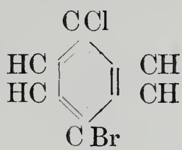


$C_6H_4X_2$ (1, 4)

Man erkennt leicht, daß Substitutionsproducte der Stellungen (1, 6), (2, 3), (3, 4) u. s. w. mit solchen der Stellung (1, 2) identisch sein müssen, wenn nur berücksichtigt wird, daß die beiden X sich an benachbarten Kohlenstoffatomen befinden; ebenso sind die Stellungen (1, 3), (1, 5), (2, 4), (2, 6) identisch, weil sich bei ihnen die Gruppen CX bloß durch ein CH getrennt vorfinden. Endlich sind die Stellungen (1, 4), (2, 5), (3, 6) als gleiche zu betrachten, insofern die Substitutionen gewissermaßen an entgegengesetzten Punkten stattfindet oder sich zwischen den CX zwei CH-Gruppen befinden. Bezüglich der Zahl der Isomeren macht es keinen Unterschied, ob die zwei Wasserstoffatome durch zwei gleiche oder ungleiche Atome, beziehungsweise

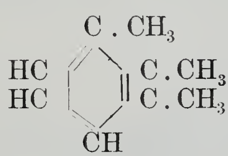
Radicale ersetzt werden. Die Theorie setzt demnach in Uebereinstimmung mit der Wirklichkeit von Benzoldisubstitutionsproducten von der allgemeinen Formel $C_6 H_4 X Y$ drei Isomeren der Stellungen (1, 2), (1, 3), (1, 4) voraus.

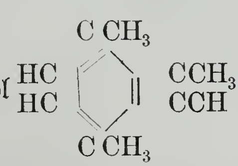
Die Stellung (1, 2) wird als Ortho-, (1, 3) als Meta- und (1, 4) als Parastellung bezeichnet und als Abkürzungen dafür auch die Buchstaben o, m, p gebraucht. Unter p Chlorbrombenzol versteht man demnach

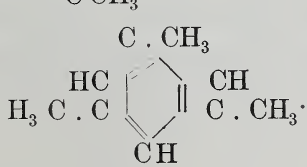
eine Verbindung der Structurformel  oder in abgekürzter

Schreibweise: 

Bei den Trisubstitutionsproducten sind bezüglich der Zahl der Isomeren mehrere Fälle zu unterscheiden; entweder sind die Substituenten unter einander gleich oder bloß zwei von ihnen sind identisch, oder sie sind sämmtlich untereinander ungleich. Im ersteren Falle sind die Stellungen (1, 2, 3), (1, 2, 4) und (1, 3, 5) zu unterscheiden, die man in derselben Reihenfolge als benachbarte (vicinale, v), als assymmetrische (a) und als symmetrische (s) bezeichnet. v-Trimethylbenzol bedeutet demnach einen Kohlen-

wasserstoff der Formel 

a-Trimethylbenzol  und s-Trimethylbenzol



Sind die Substituenten ungleich, so wird die Zahl der Isomeren vergrößert. So kennt man von Dinitrobenzoësäuren, $C_6 H_3 (NO_2)_2 COOH$, die dem Typus $C_6 H_3 X_2 Y$ angehören, sechs isomere Formen.

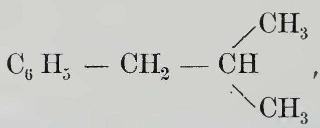
Nach diesen Vorbemerkungen wird die folgende Tabelle verständlich sein, wenn wir noch ergänzen, daß außer der speciell den Benzolabkömmlingen eigenthümlichen besprochenen Art der Stellungsisomerie noch andere Isomeriefälle beobachtet wurden, wie sie ähnlich auch bei den Fettverbindungen vorkommen. So ist primäres Normalbutylbenzol,

$$C_6H_5 . CH_2 — CH_2 — CH_2 — CH_3,$$

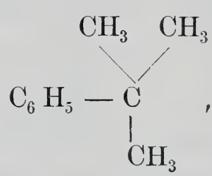
isomer mit secundärem Normalbutylbenzol,

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH — CH_2 — CH_3, \\ \qquad\quad | \\ \qquad\;\; C_6H_5 \end{array}$$

mit Isobutylbenzol,



mit Tertiärbutylbenzol,

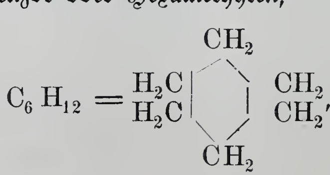


und weiterhin mit Tetramethylbenzol, $C_6H_2(CH_3)_4$, Diäthylbenzol, $C_6H_4(C_2H_5)_2$

Methylpropylbenzol, $C_6H_4\begin{array}{l}CH_3\\C_3H_7\end{array}$ u. s. w.

Von den in der folgenden Tabelle angeführten Kohlenwasserstoffen sind in größerer Menge im Steinkohlentheere außer dem Benzol noch Toluol und die drei Xylole vorhanden und für die Technik auch von großer Bedeutung.

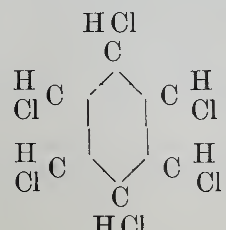
In chemischer Hinsicht zeichnet sich das Benzol durch seine große Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel und durch die Leichtigkeit aus, mit der ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Halogen, durch Nitro- (NO_2) und durch Sulfurylgruppen (SO_3H) ersetzt werden. Sein Charakter als ungesättigte Verbindung ist nicht deutlich ausgeprägt. Es addirt, jedoch nur schwierig, sechs Atome Halogen und sechs Wasserstoffatome. Dadurch entsteht das Hexahydrobenzol oder Hexamethylen,



Uebersicht der gesättigten Benzolkohlenwasserstoffe.

Molecular-Formel	Constitutions-Formel	Stellung	Name	Siedepunkt
C_6H_6	—	—	Benzol	80·6
C_7H_8	$C_6H_5CH_3$	—	Toluol	111
C_8H_{10}	$C_6H_4(CH_3)_2$	o	Xylole	142
		m		137
		p		137
C_8H_{10}	$C_6H_5 . C_2H_5$	—	Aethylbenzol	134
C_9H_{12}	$C_6H_3(CH_3)_3$	s	Mesitylen	163
		a	Pseudocumol	169
		v	Hemellithol	175
C_9H_{12}	$C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix}$	—	3 Methyläthylbenzole	—
C_9H_{12}	$C_6H_4 . C_3H_7$	—	norm. Propylbenzol	157
C_9H_{12}	$C_6H_5[CH(CH_3)_2]$	—	Isopropylbenzol oder Cumol	153
$C_{10}H_{14}$	$C_6H_2(CH_3)_4$	s	Durol	190
		a	Isodurol	195
		v	Prehnitol	204
$C_{10}H_{14}$	$C_6H_3(CH_3)_2C_2H_5$	—	6 isomere Dimethyläthylbenzole	—
$C_{10}H_{14}$	$C_6H_4(C_2H_5)_2$	—	3 isomere Diäthylbenzole	181—184
$C_{10}H_{14}$	$C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$	—	3 isomere Methylpropylbenzole und 3 isomere Methylisopropylbenzole, insgesammt als Cymole bezeichnet	—
$C_{10}H_{14}$	$C_6H_5C_4H_9$	—	4 isomere Butylbenzole	—
$C_{11}H_{16}$	—	—	1 Pentamethylbenzol und zahlreiche Isomere, welche weniger als fünf Seitengruppen enthalten	—

beziehungsweise hexahalogenirte Abkömmlinge dieses Kohlenwasserstoffes z. B. Benzolhexachlorid oder Hexachlorhexamethylen,



Auf die ringförmige Structur des diesen Verbindungen zugrunde liegenden Kohlenstoffkernes C_6 schließt man aus ihrem Charakter als gesättigte Verbindungen bei gleichzeitiger Verminderung der Capacität um zwei Valenzen gegenüber dem einem Complexe von 6 C zukommenden Maximalsättigungsvermögen.

Die Homologen des Benzols gleichen diesem in Bezug auf die leichte Substituirbarkeit der Wasserstoffatome im Benzolreste. Von Oxydationsmitteln hingegen werden sie leichter angegriffen. Bei genügend weitgehender Oxydation verbleibt von jeder Seitengruppe, die durch eine Kohlenstoffvalenz an den Benzolkern gebundeu ist, schließlich nur ein Kohlenstoffatom in Form der Carboxylgruppe am Benzolreste. Dadurch entstehen Benzolcarbonsäuren mit einem Carboxyl, wenn der Kohlenwasserstoff bloß eine, mit zwei Carboxylen, wenn er zwei Seitengruppen enthalten hat. Die Oxydation von Homologen des Benzols ist somit ein Mittel, um die Zahl der Seitengruppen zu bestimmen.

Um beispielsweise zu entscheiden, ob ein vorliegender Kohlenwasserstoff, $C_8 H_{10}$, ein Aethyl- oder ein Dimethylbenzol ist, braucht man ihn bloß zu oxydiren. Entsteht dabei Benzolmonocarbonsäure oder Benzoësäure, $C_6 H_5 COOH$, so war nur eine Seitengruppe vorhanden, und zwar Aethyl. Entstünde jedoch eine der drei isomeren Benzoldicarbonsäuren oder Phtalsäuren, $C_6 H_4 (COOH)_2$, so müßten zwei Seitengruppen, und zwar zwei Methyle angenommen werden.

Die Oxydirbarkeit der homologen Kohlenwasserstoffe ist nicht bloß von theoretischer Bedeutung, sondern auch von praktischer. Ein großer Theil der im Handel befindlichen Benzoësäure wird indirect durch Oxydation von Toluol erzeugt; die zur Herstellung gewisser Phenolfarbstoffe unentbehrliche Terephtalsäure wird durch Oxydation von p-Xylol gewonnen.

Unter den Substitutionsproducten des Benzols und seiner Homologen sind in technischer Beziehung die Nitroproducte und die Sulfonsäuren besonders wichtig, weil man von jenen aus zu den farbstoffbildenden Aminen *) der aromatischen Reihe und zu den neuerdings in der Tinctorialchemie außerordentlich häufig verwendeten Diazoverbindungen **) gelangt, diese, weil sie ein Uebergangsglied bilden zwischen den Kohlenwasserstoffen und den im Benzolkerne hydroxylirten Abkömmlingen derselben, den Phenolen. So wird Benzol durch Einwirkung concentrirter Salpetersäure in Nitrobenzol, $C_6 H_5 NO_2$ (Gleichung a), dieses durch nascirenden Wasserstoff in Anilin (Gleichung b) und das letztere durch Einwirkung von salpetriger Säure bei Gegenwart von Salzsäure in Diazobenzolchlorid (Gleichung c) umgewandelt:

$$a) \quad C_6 H_5 H + HONO_2 = C_6 H_5 NO_2 + H_2 O.$$

salpetrige Säure Nitrobenzol

*) Amine sind Verbindungen, die die Gruppe NH_2 enthalten.

**) Diazoverbindungen sind durch die in ihnen enthaltene Gruppe — N = NX gekennzeichnet, wobei unter X entweder Hydroxyl, Halogen oder irgend ein Säurerest verstanden wird.

$$b)\quad C_6H_5NO_2 + 3H_2 = C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$
Anilin

$$c)\quad C_6H_5NH_2 + ONOH + HCl = C_6H_5N = N - Cl + H_2O.$$
salpetrige Säure — Diazobenzolchlorid

Die Diazoverbindungen sind äußerst reactive Körper. Durch Kochen mit Wasser werden sie in die entsprechenden Hydroxylproducte oder Phenole, durch Kochen mit Halogenwasserstoffsäure in die correspondirenden Halogenverbindungen, durch Erhitzen mit Alkohol in ihre Stammkohlenwasserstoffe umgewandelt. Dabei wird der Stickstoff immer im freien Zustande entbunden:

$$C_6H_5 - N = N - Cl + HOH = C_6H_5OH + N_2 + HCl$$
Phenol

$$C_6H_5 - N = N - Br = C_6H_5Br + N_2$$

$$C_6H_5 - N = N - Cl + C_2H_6O = C_6H_6 + N_2 + C_2H_4O + HCl.$$
Alkohol — Aldehyd

Die Sulfonsäuren der aromatischen Reihe entstehen entweder schon durch bloße Einwirkung concentrirter Schwefelsäure in der Kälte oder in der Hitze oder, falls man den Eintritt möglichst vieler Sulfurylgruppen in die aromatische Verbindung bewirken will, durch Einwirkung eines Gemenges von concentrirter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd auf die Kolenwasserstoffe oder auch andere Verbindungen der aromatischen Reihe. So bildet das Benzol unter der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure Benzolsulfonsäure:

$$C_6H_5H + HOSO_3H = C_6H_5 . SO_3H + H_2O.$$
Schwefelsäure — Benzolsulfonsäure

Werden die Sulfonsäuren oder deren Kaliumsalze mit überschüssigem Aetzkali oder Aetznatron geschmolzen, so tritt für jede Sulfongruppe je ein Hydroxyl ein unter gleichzeitiger Bildung von schwefligsaurem Alkali:

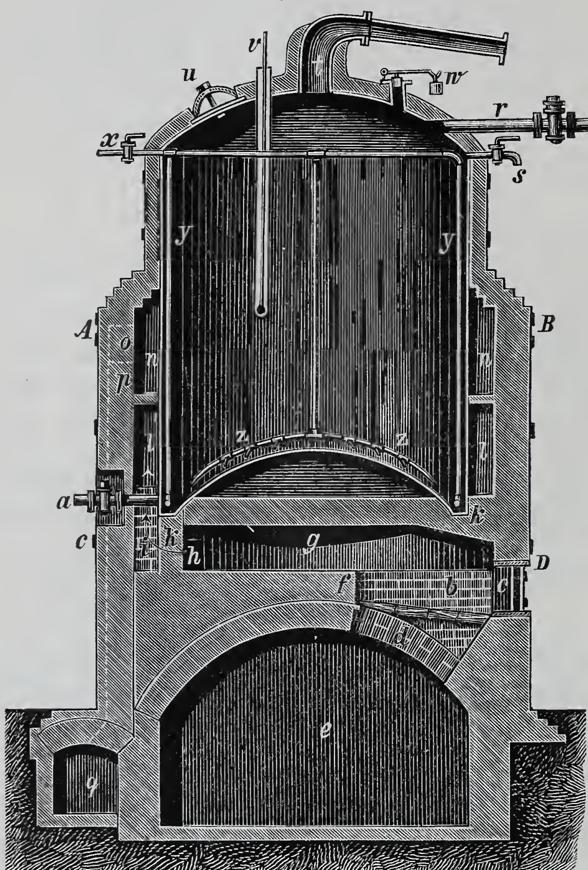
$$C_6H_5SO_3K + 2KOH = C_6H_5OH + K_2SO_3.$$
Benzolsulfonsaures Kalium

Die Aufarbeitung des Gastheers. Zur rohen Trennung der flüchtigeren von den hochsiedenden und nichtflüchtigen Bestandtheilen wird der Gastheer der fractionirten Destillation unterworfen. Der Destillirapparat, dessen man sich dazu bedient, ist in Figur 211 *) im Verticaldurchschnitte dargestellt. Die aus Kesselblech gefertigte Blase von drei Meter Durchmesser und 3·5 Meter Höhe besitzt einen nach einwärts gewölbten Boden, dessen Krümmung annähernd der Auswölbung des Deckels entspricht. Die Blase ist gewöhnlich etwas geneigt nach der Seite des Ablaßhahnes a eingemauert, der zur Entleerung des in der Wärme noch flüssigen Peches dient, das nach

*) Verticaldurchschnitt nach E F des Grundrisses Figur 212.

beendigter Destillation zurückbleibt; b ist der Feuerrost, falls man mit festem Brennmaterial heizt. Verwendet man jedoch, wie dies nicht selten geschieht, zur Heizung den wertloseren Theil des Theers, so nimmt die Feueranlage selbstverständlich eine entsprechend modificirte Form an; c ist die Thüre, die zum Feuerraume führt. Der Aschenfall communicirt durch die Oeffnung d

Fig. 211.



mit einem großen überwölbten Canale e, welcher die Feuerräume einer ganzen Reihe von Blasen verbindet und von beiden Enden der Reihe aus behufs Entleerung zugänglich ist. Die Flamme schlägt über die Feuerbrücke f unter dem Gewölbe g hin, welches den Boden der Blase vor der directen Berührung der Flamme schützt. Die Flamme zieht dann weiter durch die Füchse h in zwei verticale Canäle i (in Fig. 212)*), um so auch den

*) Horizontaldurchschnitt nach C D in Figur 211.

Cylindermantel der Blase zu erwärmen. Der Pfeiler i' zwischen den Canälen i zwingt die Feuergase, sich nach beiden Seiten zu theilen, um im Ringcanale l um die Blase herumzugehen und vorne durch den Pfeiler i'' (Fig. 213)*) an der Vereinigung gehindert, durch die Füchse m in den oberen Ringcanal n zu treten, wieder nach hinten zu gehen und durch o in die senkrechten Schächte p und von da in die Hauptesse zu entweichen. Die Blase ist auch oberhalb der Ringcanäle bis zum absteigenden Theile des Helmes von Mauerwerk umgeben, um die Abgabe von Wärme nach außen möglichst einzuschränken. Die Blasen stehen entweder ganz im Freien oder sind nur von einem leichten Wetterdache überdeckt. Etwaige Explosionen oder Brände sind dann weniger gefährlich, als wenn sich die Blasen in

Fig. 212.

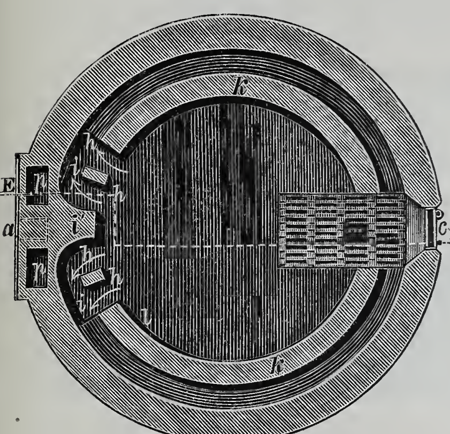
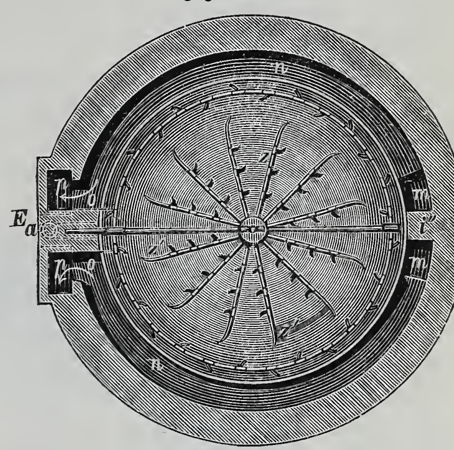


Fig. 213.



einem massiven Gebäude befänden. Zum Schutze gegen Regen ist das Mauerwerk mit Pech überzogen. Das mit einem Schieberventile versehene weite Gußeisenrohr r (Fig. 211), welches während der Destillation geschlossen ist, führt den Theer aus einem hochstehenden Reservoir der Blase zu. Man läßt ihn bei offenem Ueberlaufhahne s so lange einfließen, bis sich in diesem Flüssigkeit zeigt. Dann wird s und r geschlossen. Die Dämpfe werden durch den eisernen Helm t, an den sich ein gleichweites, zum Kühlbottich führendes Eisenrohr anschließt, abgeleitet; bei u befindet sich ein mit Deckel und Schraubenbügel verschließbares Mannloch, welches bei nothwendig gewordener Reinigung der Blase zum Einsteigen in den Innenraum derselben dient. Bei w befindet sich ein Sicherheitsventil und bei v eine dicht eingesetzte, unten geschlossene Eisenröhre, die, in ihrem unteren Theile mit Eisenfeile gefüllt, zur Aufnahme des Quecksilberthermometers, das aber nur bis 360° verwendet werden kann, dient. Das Rohrsystem x y z dient gegen Ende der Destillation zum Einleiten von Wasserdampf. Dieser strömt durch den Hahn x

*) Horizontaldurchschnitt durch die Blase nach A B der Figur 212.

und durch die drei senkrechten Arme y, z y zum Theile in die ringförmige Röhre y' (Fig. 213), zum Theile in die sternförmigen Verzweigungen z' am Boden der Blase und tritt dort durch zahlreiche kleine Oeffnungen in den Theer ein. Der Condensationsapparat unterscheidet sich von anderen Apparaten gleicher Bestimmung nicht wesentlich. Er besteht aus einem metallenen Schlangenrohre, welches vom Wasser des Bottichs umgeben ist. Dieser ist unten mit einem Zulauf, oben mit einem Ablauf versehen, um das Wasser zu erneuern. Wenn im späteren Verlaufe der Destillation feste Kohlenwasserstoffe überzugehen beginnen, wird, um Verstopfung der Condensationsröhren zu verhüten, der Zufluß von Kühlwasser abgesperrt und in das Wasser des Kühlbottichs behufs Erwärmung Dampf eingeleitet. Die schwerflüchtigen Substanzen, die während dieses Stadiums der Destillation übergehen, condensiren sich zwar in der so warm gehaltenen Kühlröhre, erstarren jedoch nicht.

Als erste Fraction wird dasjenige aufgefangen, was zugleich mit dem im rohen Theer immer vorhandenen Wasser übergeht. Sie enthält demnach außer öligen, obenauf schwimmenden Substanzen auch wässerige Flüssigkeit, wesentlich identisch mit dem Ammoniakwasser der Gasfabriken. Sicherer ist es, als erste Fraction oder »Vorlauf« das aufzufangen, was bis 110° übergeht. Dann wird die Vorlage gewechselt und als zweite Fraction oder »Leichtöl« der bis 210° übergehende Antheil gesammelt. Die dritte Fraction oder das Carbolöl geht bis 240 über, die vierte oder das Schweröl, auch grünes Oel genannt, bis 270°, und das Anthracenöl oberhalb 270°. Das Ende der Destillation richtet sich nach der beabsichtigten Beschaffenheit des Destillationsrückstandes. Treibt man die Destillation nur so weit, daß etwa die Hälfte des Schweröles abdestillirt, so erhält man weiches Pech als Rückstand. Läßt man noch das erste Anthracenöl übergehen, so gewinnt man mittelweiches, und wenn man die Destillation noch erheblich weiter treibt, hartes Pech. In diesem letzten Stadium der Destillation muß, um dieselbe zu befördern, entweder durch die dazu bestimmte Vorrichtung x y z überhitzter Wasserdampf in den Blaseninhalt eingeleitet werden, oder es wird die Destillation in stark luftverdünntem Raume fortgesetzt, wo sie erheblich leichter vonstatten geht. In diesem Falle besitzt der Apparat die in Figur 214 veranschaulichte Construction. Mit dem Kühlbottich b ist der große in der Erde vergrabene Kessel c luftdicht verbunden, aus welchem vermittelst einer Dampfpumpe d die Luft und die bei der Destillation entwickelten Gase bis auf 15 Millimeter Druck herausgesaugt werden. Im Anfange wird unter gewöhnlichem Luftdrucke destillirt und erst zuletzt das Vacuum angewendet. In c sammelt sich dann das Anthracenöl als eine butterartige Masse an.

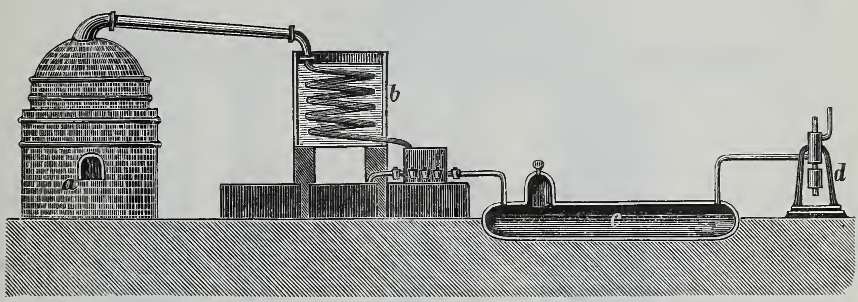
Das Ablassen, namentlich des Hartpeches, welches noch erfolgen muß, so lange es heiß und geschmolzen ist, erfordert wegen der leicht entzündlichen Dämpfe, die es ausstößt, und der damit verbundenen Feuersgefahr, einige

Vorsicht. Man läßt dasselbe, um seine Entzündung zu verhüten, in geschlossene Pechkammern laufen, in welchen es so lange verweilt, bis es keine Dämpfe mehr ausgiebt, um dann, noch flüssig, in offene Pechgruben abgelassen zu werden.

Nach dieser rohen Trennung wird zur Gewinnung der einzelnen technisch verwendbaren Bestandtheile, in reinerem Zustande jede der Fractionen einer besonderen Behandlung unterworfen.

Der Vorlauf, welcher die flüchtigsten Bestandtheile des Theers, namentlich Benzol und Toluol aber auch Xylole und Trimethyl-Benzole neben Grenzkohlenwasserstoffen (Hexan, Heptan u. s. w.) und Olefinen enthält, wird einer doppelten Reinigung unterworfen. Vorerst der successiven Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Alkalien, dann der fractionirten Destillation. Die Schwefelsäure soll die vorhandenen Olefine lösen, sowie alle anderen leichtveränderlichen Verunreinigungen zum Theile aufnehmen, zum Theile in schwerflüchtige

Fig. 214.

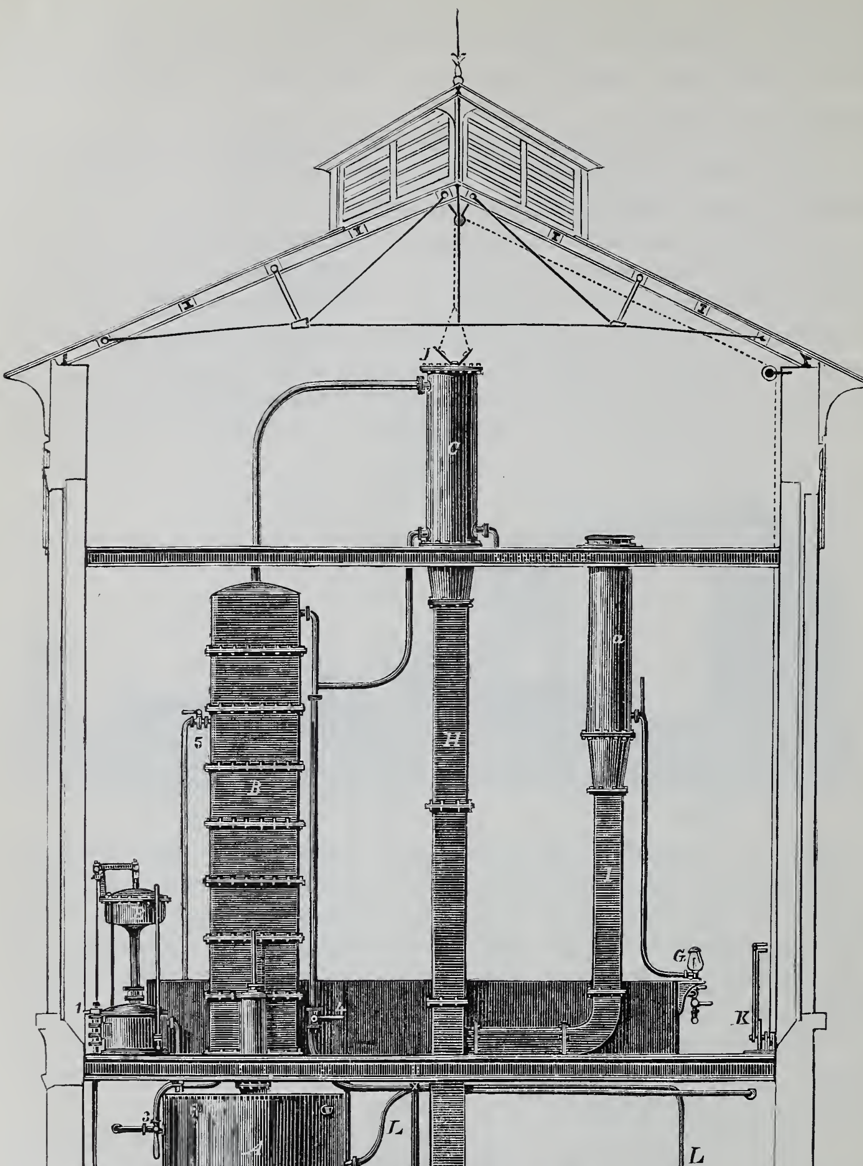


Substanzen umwandeln. Nach dem Waschen mit der Säure scheidet sich diese im Verlaufe weniger Stunden als untere gefärbte Schichte ab, welche abgelassen werden kann. Nun wird mehreremale mit immer neuen Mengen Wasser gemischt und dieses jedesmal abgelassen. Diese Operation dient zur vollständigen Entfernung der Reinigungssäure. Das darauf folgende Waschen mit Natronlauge soll alle phenolartigen und sauren Körper, die sich in derselben lösen, entfernen. Schließlich wird nochmals wiederholt mit Wasser gewaschen und dieses möglichst sorgfältig von dem Gemenge der Kohlenwasserstoffe geschieden.

Zur Gewinnung der Endproducte vermittelst fractionirter Destillation bedient man sich jetzt sehr vervollkommneter Apparate, welche auf dem Principe der Dephlegmation beruhen. Da dieses auch bei der Rectification des Alkohols ausgedehnte Anwendung gefunden hat, wollen wir seiner Wichtigkeit halber näher darauf eingehen.

Unter Dephlegmation versteht man jene Art von Destillation eines Gemenges verschieden flüchtiger Substanzen, bei welcher die aus der Blase kommenden Dämpfe partiell condensirt werden, so daß die Dämpfe der

Fig. 215.



schwerer flüchtigen Gemengtheile verflüssigt in die Blase zurückgelangen und nur die Dämpfe der flüchtigsten Substanz, im Kühlapparate verdichtet, in die Vorlage abfließen. Jene Apparatentheile, in welchen die eigentliche Dephlegmation stattfindet, sind hohle Cylinder, gewöhnlich aus Gußeisen oder Kupfer gefertigt, welche durch Scheidewände in eine Anzahl mit einander communicirender Kammern getheilt sind. Sie werden »Colonnen« genannt. Es sind gegenwärtig zwei Systeme in Gebrauch, das Savalle'sche und das Siemens'sche. Wir begnügen uns hier damit, die

Fig. 216.

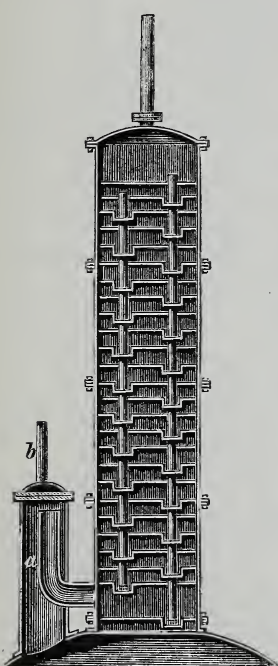
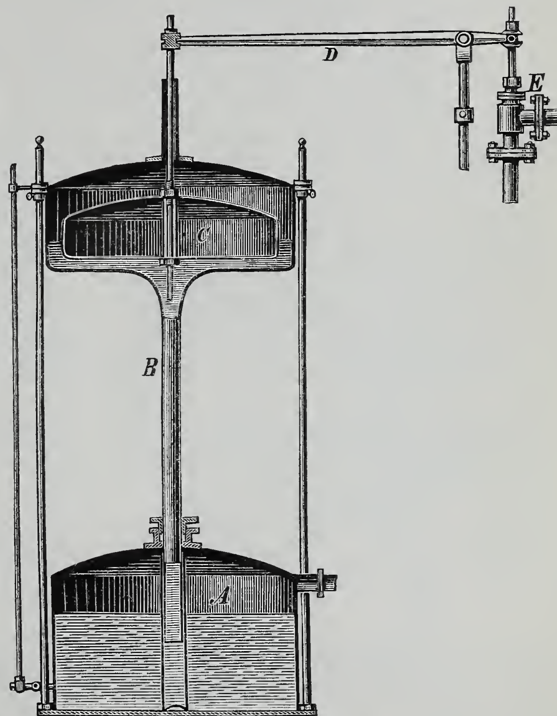


Fig. 217.



Destillation des gereinigten Vorlaufes mit dem Savalle'schen Apparate und diesen selbst zu schildern. In Figur 215 ist eine Destillationsanlage der erwähnten Art dargestellt. A ist die Destillirblase, welche vermittelst des Dampfrohres w mit indirectem Dampfe*) geheizt wird. Der Zufluß von überhitztem Dampf und damit die Schnelligkeit der Destillation wird automatisch durch die Wirkung des Druckes der Kohlenwasserstoffdämpfe in der Blase auf den Regulatur L geregelt. B ist die Savalle'sche Colonne,

*) Das ist von außen, vermittelst der von Dampf durchströmten doppelten Wand der Blase.

in welche der Dampf aus dem Destillirgefäße unten eintritt. Figur 216 zeigt vermittelst eines Durchschnittes die innere Einrichtung der Colonne. Wir sehen dieselbe von durchlöcherten Scheidewänden durchsetzt, deren jede eine Vertiefung auf der einen und ein Ueberlaufrohr auf der andern Seite besitzt. Das beiderseits offene und 5 Centimeter über die Siebplatte reichende Ueberlaufrohr reicht bis in die Vertiefung der nächsttiefer liegenden Scheidewand. Der Kohlenwasserstoffdampf gelangt zunächst durch b in das Ueberspritzgefäß a, woselbst übergespritzte Tropfen zurückbleiben, und dann in die tiefste Kammer der Colonne. Durch Abgabe eines Theiles der Wärme des Dampfes an die Colonnenwände verflüssigt sich hier ein kleiner Theil der höher siedenden Kohlenwasserstoffe. Der nicht condensirte Dampf strömt durch die Löcher der nächst höher liegenden Scheidewand in die zweite Kammer. Die Dimensionen der Löcher sind so gewählt, daß der durchströmende Dampf die in der zweiten Kammer verdichtete Flüssigkeit am Durchgange verhindert. Sie erfüllt bald die Vertiefung der Scheidewand und sperrt so die untere Mündung des Ueberlaufrohres gegen oben hin hydraulisch ab. Ist die Höhe der Flüssigkeitsschichte über 5 Centimeter angewachsen, so fließt sie durch das Ueberlaufrohr in die tiefer liegende Kammer und von da in die Blase zurück. Derselbe Vorgang wiederholt sich in allen darauffolgenden Abtheilungen der Colonne. Wenn die Destillation in vollem Gange ist, passirt der Dampf nacheinander durch die Sieblöcher die Flüssigkeitsschichten in den einzelnen Abtheilungen und steigt so, seine leichter condensirbaren Antheile als Flüssigkeit zurücklassend, stufenweise bis in die höchste Kammer und gelangt von da vermittelst eines Rohres in den ersten Kühlapparat C (Fig. 215). Was sich in C verdichtet, läßt man durch eine Röhrenleitung wieder in die Blase zurücklaufen. Was in C dampfförmig bleibt, also das Flüchtigste, gelangt in den zweiten Condensator D, wird hier vollständig verflüssigt und fließt in die Vorlage, die bei G zu denken ist, ab. Bei der in unserer Zeichnung dargestellten Anlage wird zur Kühlung in C und D bloß ein Luftstrom verwendet, welcher vermittelst des Ventilators F erzeugt und durch Register regulirt wird. Der vorhin erwähnte Wasserdampfregulator ist in Figur 217 im Durchschnitte veranschaulicht. Er besteht aus einem unteren Gefäße A, welches, theilweise mit Wasser gefüllt, durch die bis auf den Boden reichende Röhre mit dem oberen Gefäße communicirt; in diesem befindet sich ein hohler Schwimmkörper C, welcher, je nachdem in das obere Reservoir mehr oder weniger Wasser gelangt, vermittelst des Hebels D ein Kegelventil in der Dampfröhre bei E weniger oder mehr öffnet und unter Umständen ganz schließt. Der Wasserstand im oberen Reservoir wird durch den Dampfdruck in der Blase, welche mit A vermittelst einer Röhre F in Verbindung steht, beeinflußt. Siedet die Flüssigkeit in der Blase zu stark und steigt infolge dessen der Druck ihres Dampfes, so wird Wasser durch B nach oben gedrückt, der Schwimmer steigt, das Wasserdampfventil verengt sich, der Wasserdampf-

zufluß sinkt, das Sieden läßt nach. Bei zu schwachem Sieden findet der entgegengesetzte Vorgang statt. Man regulirt den Luftstrom in den Condensatoren C und D (Fig. 215) derart, daß anfangs nur der flüchtigste Kohlenwasserstoff nach D gelangt und sich dort condensirt, z. B. Benzol. Nach einiger Zeit, wenn nur mehr sehr wenig von diesem Antheile in der Blase und in der Colonne vorhanden ist, hört die Destillation, allmählich schwächer werdend, ganz auf, kommt aber wieder in Gang, wenn man in C schwächer kühlt. Man fängt nun eine kleine, aus einem Gemenge des flüchtigsten und des nächstweniger flüchtigen Kohlenwasserstoffes bestehende Fraction, z. B. Benzol und Toluol, auf, worauf dann sehr bald der weniger flüchtige Körper in reiner Form destillirt, in unserem Falle Toluol. Ist fast alles Toluol abdestillirt, so verlangsamt sich die Destillation wieder u. s. w.

Für technische Verwendungen genügt diese Art der Trennung der einzelnen Kohlenwasserstoffe. Um chemisch reine Producte zu erhalten, müssen die einzelnen Fractionen noch speciellen Behandlungsweisen unterworfen werden, von welchen hier bloß die Reinigung des Benzols durch Gefrierenlassen und Abpressen erwähnt werden soll.

Von den so gewonnenen Endproducten sind folgende Sorten im Handel: 90procentiges Benzol vom Siedepunkt 82 bis 100°, 50procentiges vom Siedepunkt 88 bis 93°; Toluol von 100 bis 120°, Carborirungs-Naphtha von 110 bis 149°, Auflösungs-Naphtha, hauptsächlich zum Auflösen von Kautschuk und zur Extraction von Fett verwendet, 110 bis 149°; Brenn-Naphtha 140 bis 170°.

Zur Darstellung innerhalb größerer Temperaturintervalle siedender Producte, z. B. der Brenn-Naphtha, genügt selbstredend eine rohere Destillation als soeben beschrieben wurde. Die 90- bis 40procentigen Benzole des Handels, wohl zu unterscheiden vom Benzin aus Petroleum, werden fast ausschließlich in der Fabrikation der Theerfarben und ähnlicher Producte verwendet. Die Verwendung der anderen Handelssorten ergibt sich aus ihren Benennungen.

Schon die zweite Fraction, das Leichtöl, welche gewöhnlich mit der ersten zusammen in beschriebener Weise verarbeitet wird, enthält beträchtliche Mengen Phenol und Homologe desselben. Diese gehen bei der Reinigung des Leichtöls mit Natronlauge in Lösung und scheiden sich aus der abgezogenen alkalischen Flüssigkeit auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in Form eines dunklen, dicken Oeles aus, welches bei weiterer Reinigung zur krystallisirten Carbolsäure führt. Das von der Natronlauge ungelöste Oel wird auf Naphthalin verarbeitet. Noch mehr als im Leichtöl ist von Carbolsäure und Naphthalin in jener Fraction enthalten, die wir zu Beginn dieses Abschnittes als Carbolöl bezeichnet haben. Noch besser ist es, wenn man auf diese beiden Producte hinarbeitet, statt der Fraction »Leichtöl und Carbolöl« eine Fraction »Mittelöl« vom Siedepunkte 170 bis 250° aufzufangen und diese durch nochmalige Destillation in einen zwischen 170 und

210° in einem höher siedenden Antheil zu zerlegen, wovon der letztere zum Schweröl kommt, der erstere als rohes Creosotöl zur Phenolgewinnung verwendet wird.

Die Auflösung des Phenols in der Natronlauge beruht auf der Bildung von Phenolnatrium:

$$C_6H_5OH + NaOH = C_6H_5ONa + H_2O.$$

Durch Zusatz von Schwefelsäure wird das Phenolnatrium im Sinne der folgenden Gleichung zerlegt:

$$2\,C_6H_5ONa + H_2SO_4 = 2\,C_6H_5OH + Na_2SO_4.$$

Die durch Schwefelsäure abgeschiedene Rohcarbolsäure kommt schon als solche in den Handel und wird als Desinfectionsmittel verwendet oder man versendet sie in etwas reinerer Form, nämlich als bei 175 bis 250° siedendes Destillat. In dieser Form sind noch homologe Verbindungen, Wasser, ein wenig Naphthalin und harzige Bestandtheile in dem Producte enthalten. Vom Wasser kann es durch Erhitzen bis 180° fast und durch darauffolgendes mehrtägiges Stehenlassen über wasserfreiem Chlorcalcium und Abgießen ganz befreit werden. Nach dem Trocknen erstarrt das Oel, wenn man es längere Zeit bei einer Temperatur von 8 bis 10° stehen läßt, vorausgesetzt, daß nicht zu viel Cresole in demselben enthalten sind. Ist dies der Fall, so muß man das Product durch Destillation in die Antheile 175 bis 185°, 185 bis 195, 195 bis 205° zerlegen. Die erste und zweite Fraction erstarren dann in der Kälte, namentlich wenn man eine Spur bereits krystallisirten Phenols einträgt, leicht zu einer Krystallmasse, die durch Abpressen in der Kälte vollends gereinigt wird. Bei der Destillation der Rohcarbolsäure kann man mit gutem Erfolge das Princip der Dephlegmation anwenden. Nur muß dabei die Construction des Apparates und die Leitung der Destillation dem hohen Siedepunkte des Phenols entsprechend modificirt werden.

Das reine Phenol bildet eine farblose krystallinische Masse, die in vollkommen reinem Zustande bei 40 bis 41° schmilzt und bei 182° siedet. Schon geringe Mengen von Feuchtigkeit und andere Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt sehr herab, mitunter so sehr, daß das Präparat bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt. An der Luft und im Lichte färbt es sich allmählich röthlich. Es löst sich in 15 Theilen Wasser und in jedem Verhältnisse in Alkohol und Aether. Im concentrirten Zustande auf die Haut gebracht, bringt es böse Aetzwunden hervor. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt, aber nur bei Abwesenheit freier Säuren und alkalisch reagirender Substanzen. Während man sich der rohen Carbolsäure als Desinfections- und Conservirungsmittel für thierische und pflanzliche Materialien (Bauholz, Eisenbahnschwellen, thierische Haut, Leim, ganze thierische Cadaver u. s. w.) bedient, wird die reine Verbindung zur künstlichen Darstellung der Salicylsäure und zur Gewinnung einer ganzen

Anzahl von Farbstoffen benöthigt. Von diesen seien vorläufig kurz angeführt die Picrinsäure oder Trinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, das Corallin (Aurin, Rosolsäure, Päonin), welches durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure gewonnen wird, das Rosolblau, das Phenylbraun u. s. w. Diese Farbstoffe sollen später im Zusammenhange mit anderen Theerfarbstoffen in einem besonderen Capitel besprochen werden.

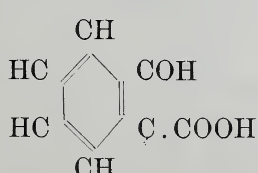
Seinem chemischen Charakter nach ist das Phenol als monohydroxylirtes Benzol eine Art Alkohol. Es theilt mit den übrigen Alkoholen die Fähigkeit, sein Hydroxylwasserstoffatom gegen Kohlenwasserstoffreste (Methyl, CH_3, Aethyl, C_2H_5, Phenyl, C_6H_5) durch Säurereste (den Rest der Schwefelsäure, SO_4H, den Rest der Essigsäure oder Acetyl, CH_3CO), endlich durch Metallatome ersetzen zu lassen. Als Beispiele für derlei Umwandlungsproducte des Phenols seien angeführt: Phenylmethyläther oder Anisol, $C_6H_5—O—CH_3$, Diphenyläther, $C_6H_5—O—C_6H_5$, Essigsäurephenylester oder Phenylacetat, $C_6H_5—O—CO—CH_3$, und das schon genannte Phenolnatrium. Der Ersatz des Hydroxylwasserstoffatomes im Phenol durch Metallatome findet weit leichter statt als bei den Alkoholen der Fettreihe, derart, daß die Verbindung in ihrem Verhalten sich dem der Säuren nähert, was in dem früher noch mehr wie jetzt gebräuchlichen Namen Carbolsäure angedeutet ist. Indes ist das Phenol nicht imstande, Carbonate zu zersetzen, vielmehr werden die Metallverbindungen desselben, die Phenylate, durch Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur und bei Gegenwart von Wasser zerlegt:

$$2\,C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O = 2\,C_6H_5OH + Na_2CO_3.$$

Läßt man Kohlendioxyd hingegen bei höherer Temperatur etwa 200 bis 250° auf Phenolnatrium einwirken, so entsteht salicylsaures Natrium neben freiem Phenol:

$$2\,C_6H_5ONa + CO_2 = \underset{\text{Dinatriumsalicylat}}{C_6H_4\!<\!{}^{ONa}_{COONa}} + C_6H_5OH.$$

Die Salicylsäure, deren Methylester, $C_6H_4(OH).COOCH_3$, den Hauptbestandtheil des Wintergrünöles bildet, wird jetzt im Großen nach diesem Verfahren dargestellt. Sie ist als orthohydroxylirte Benzoësäure zu betrachten



oder, was dasselbe ist, als Benzol, in welchem ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl und ein zweites dazu in der Orthostellung befindliches durch Carboxyl ersetzt ist. Salicylsäure dient als fäulnißwidriges Mittel, während ihre Isomeren, die Para- und Meta-

Oxybenzoësäure, die auf anderen Wegen erhalten werden, keine praktische Verwertung gefunden haben.

Die fünf dem Benzolkern angehörigen Wasserstoffatome des Phenols sind theilweise leicht durch organische Radicale ersetzbar. So entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure die schon genannte Pikrinsäure, durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure Ortho- und Para-Phenolsulfonsäure $C_6 H_4 {SO_3 H \atop OH}$, durch Schmelzen mit Aetznatron bei Luftzutritt Dinatriumresorcinat m. $C_6 H_4 {ONa \atop ONa}$, aus diesem wird durch Säuren Metadihydroxybenzol oder Resorcin, $C_6 H_4 (OH)_2$, ein für die Farbenindustrie sehr wichtiger Körper, gewonnen. Die Isomeren des Resorcins, das Brenzcatechin oder o-Dihydroxybenzol und Hydrochinon, p-Dihydroxybenzol, sind vorläufig technisch nicht verwertbar und können auch nicht direct aus Phenol dargestellt werden.

Von den Homologen des Phenols, die zum Theile im Carbolöl des Steinkohlentheers enthalten sind, seien hier nur das o-, m- und p-Kresol $C_6 H_4 {<}{CH_3 \atop OH}$ genannt. Die Ammoniumverbindung eines Dinitrokresols kommt als Victoriaorange in den Handel und ist nach neueren Untersuchungen intensiv giftig. Es ist nicht unwichtig, dies zu wissen, da diese Verbindung mitunter in künstlich gefärbter Butter angetroffen wird.

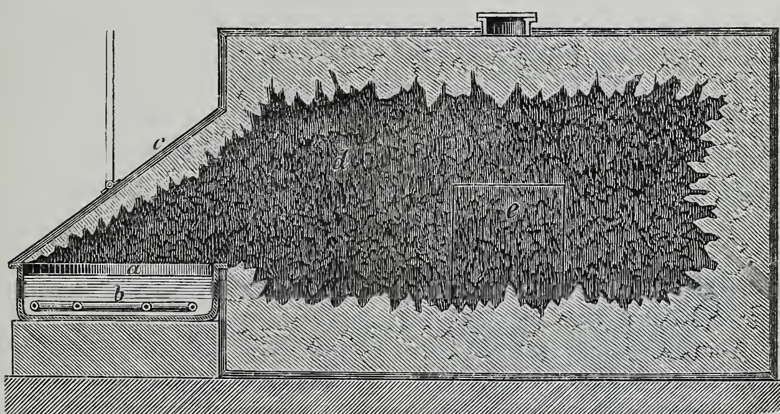
Wir kehren nun zur Verarbeitung des Steinkohlentheers zurück.

Es wurde bereits bemerkt, daß jener Theil des Carbolöls, der sich in Natronlauge nicht löst, hauptsächlich aus Naphthalin, $C_{10} H_8$, besteht. Dieser Kohlenwasserstoff ist daraus leicht durch Destillation zu isoliren. Vorerst geht noch etwas flüssiges Destillat über, bald aber Naphthalin, welches schon in der Kühlschlange erstarren würde, wenn man nicht durch Einleiten von Dampf in das Wasser des Kühlbottichs dieses warm hielte. Das so gewonnene Rohnaphthalin wird behufs völliger Reinigung mit 5 bis 10 Procent 66grädiger Schwefelsäure und etwas Braunstein erhitzt, mit Wasser und Natronlauge gewaschen und nochmals destillirt oder sublimirt. Zur Sublimation im großen Maßstabe bedient man sich des in Figur 218 dargestellten sehr einfachen Apparates. a ist eine eiserne Pfanne von circa sechs Kubikmeter Inhalt, auf deren Boden die Schlange für gespannten Wasserdampf b liegt. Sie ist mit dem hölzernen Dache c bedeckt, dessen unterer Theil sich zurückklappen läßt. Daran schließt sich eine hölzerne Kammer d von 20 bis 25 Kubikmeter, mit einer Einfahrtthür und einer Sicherheitsklappe im Deckel. Das Naphthalin in der Pfanne wird durch die

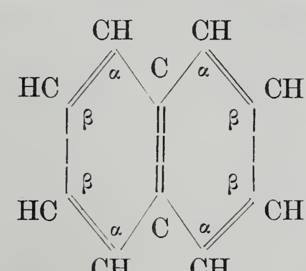
Hitze der Dampfschlange zur Sublimation gebracht. In der Zeichnung erscheint das Dach und die Kammer mit bereits ansublimirten Naphthalinkrusten bedeckt.

Das **Naphthalin** bildet weiße, dünne, rhombische Blättchen von eigenthümlichem Geruche und dem specifischen Gewichte 1·151. Es schmilzt bei 71° und siedet bei 218°. Unlöslich in kaltem Wasser, löst es sich wenig in heißem, leicht in Alkohol, Benzol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen und in concentrirter Essigsäure. Durch Oxydation mit Salpetersäure geht es in Phtalsäure oder Orthobenzoldicarbonsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$, über.

Fig. 218.

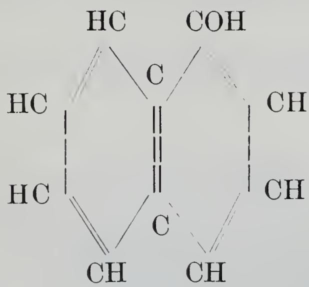


Diese Umwandlung steht in gutem Einklange mit der für das Naphthalin gewöhnlich angenommenen Structurformel

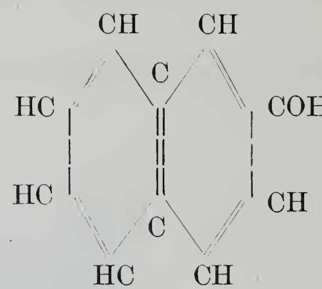


In dieser erscheinen zweierlei Methingruppen, CH, die einander offenbar nicht gleichgestellt werden können. Solche, die sich zwischen einem C und einem CH befinden, in der Formel mit α bezeichnet, und andere, die zwei CH-Gruppen benachbart sind, in der Formel durch β markirt. Die nothwendige Consequenz aus

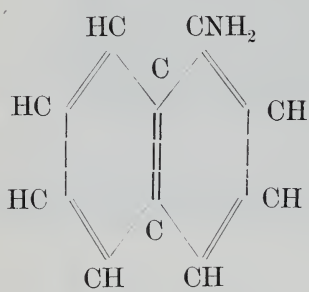
dieser Auffassung der Constitution des Naphthalins, die Existenz von zwei Reihen Monosubstitutionsproducten des Naphthalins, ist durch die Erfahrung bestätigt worden. Man kennt thatsächlich zweierlei Naphthole oder monohydroxylirte Naphthaline, zweierlei Naphthylamine, zweierlei Naphthalinmonosulfonsäuren u. s. w. Die für diese Verbindungen, welche das Ausgangsmaterial zur Darstellung der sogenannten Naphthalinfarben bilden, allgemein angenommenen Structurformeln sind folgende:



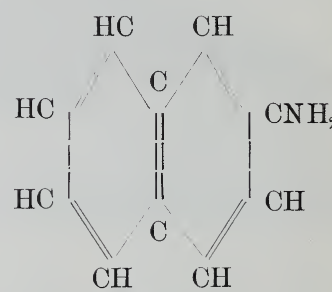
α) Naphthol.



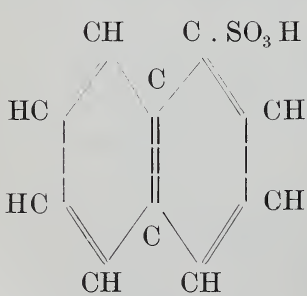
β) Naphthol.



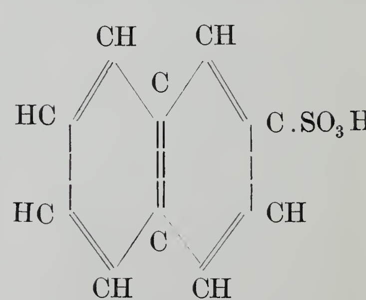
α) Naphthylamin.



β) Naphthylamin.



α) Naphthalinsulfonsäure.



β) Naphthalinsulfonsäure.

Von den Naphthalinfarben mögen folgende hier vorläufig flüchtige Erwähnung finden: das Martius- oder Ganahlgelb (Manchestergelb, Naphthalingelb, jaune d'or) ist Dinitronaphtholcalcium oder -Natrium, $C_{10}H_5(NO_2)_2ONa$,

Magdalaroth (Naphthalinroth, Rosonaphthylamin, Sedanroth), $C_{30} H_{21} N_3$, ein Oxydationsproduct des Naphthylamins; indem Wasserstoffatome des Magdalaroths durch die Radicale Methyl, Aethyl, Phenyl und Naphthyl, $C_{10} H_7$, ersetzt werden, entstehen daraus violette und blaue Naphthalinfarbstoffe. Das Naphthazarin leitet sich von einem Oxydationsproducte des Naphthalins, dem Naphthochinon, $C_{10} H_6 O_2$, ab. Es ist als zweifach hydroxylirtes Naphthochinon zu betrachten, ähnlich wie das Alizarin zweifach hydroxylirtes Anthrachinon ist. Eine andere Gruppe von gelben und rothen Naphthalinfarbstoffen gehört in die große Classe der Azofarbstoffe, so das Säuregelb, das Tropäolin, der Croceïnscharlach, der Bibricher Scharlach.

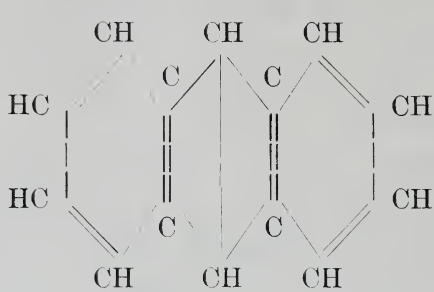
Die dritte Fraction, die bei der Rohdestillation des Steinkohlentheers gewonnen wird, ist das Schweröl. Durch Rectification desselben, d. h. durch abermalige Destillation erhält man daraus noch etwas Carbolöl als niedrigst- und Anthracen als höchstsiedenden Antheil, meist jedoch wird das Schweröl direct zur Erzeugung von Leuchtgas, als Heizmaterial und zu Beleuchtungszwecken, endlich zum Imprägniren von Holz verwendet.

Zur Erzeugung von Leuchtgas läßt man das Oel in dünnem Strahl in rothglühende Retorten eintreten, wobei es eine Zersetzung in Kohle und flüchtige Producte erleidet, von denen ein Theil gasförmig ist und wie Steinkohlengas verwendet wird, ein anderer sich verdichtet und zur Gewinnung von Benzol geeignet ist. Soll mit Schweröl, wie dies mitunter geschieht, geheizt werden, so wird es vermittelst eines Dampfstrahles, der gleichzeitig die nöthige Luft mitreißt, im Verbrennungsraume zerstäubt und in dieser fein vertheilten Form verbrannt. In ähnlicher Weise gelangt es in der Dampfstrahllöllampe von Hartmann und Lucke in Mühlheim am Rhein zur Verbrennung und liefert dabei bei einem stündlichen Verbrauch von einem Kilogramm Oel ein Licht von 180 Kerzen Stärke. Diese Beleuchtungsvorrichtung kann jedoch nur im Freien angewendet werden.

Der auf das Schweröl folgende Destillationsantheil des rohen Theers, der oberhalb 270° bis zum Ende der Destillation übergeht, enthält als technisch wichtigen Hauptbestandtheil das Anthracen, $C_{14} H_{10}$. Diese Fraction erstarrt theilweise beim Abkühlen und das feste Product, von dem flüssig bleibenden Antheile durch Pressen getrennt, wird entweder als Rohanthracen in den Handel gebracht, oder noch einer weiteren Reinigung durch Waschen mit Auflösungsnaphtha unterworfen. Diese löst vorwiegend das noch anhängende flüssige Oel und das dem Anthracen isomere und dasselbe stets begleitende Phenanthren. In diesem Zustande enthält das Product kaum mehr wie 50 Procent Anthracen, der Rest ist Paraffin neben kleinen Mengen von hochmolecularen aromatischen Kohlenwasserstoffen, als da sind: Pyren, Chrysen, Reten, Fluoren, Fluoranthen u. s. w. Die Gewinnung von reinem Anthracen aus diesem paraffinhältigen ist eine sehr umständliche Operation und beruht hauptsächlich auf der Anwendung solcher Lösungsmittel, welche

die fremden Substanzen, nicht aber das Anthracen auflösen. Als solches soll sich namentlich Paraffinöl bewährt haben.

Das Anthracen bildet geruch- und geschmacklose Blättchen mit schön violettem Farbenspiel, vom Schmelzpunkte 215° und Siedepunkte 360°. Man nimmt dafür die Structurformel



an. Es ist besonders wichtig wegen des daraus auf künstlichem Wege dargestellten Alizarins. Dieser Farbstoff, flüchtig bereits früher erwähnt, ist identisch mit dem färbenden Hauptbestandtheile der Krappwurzel, mit dem Krapproth. Durch die Entdeckung der künstlichen Darstellungsweise des Alizarins wurde die Krappcultur binnen kurzer Zeit fast zum völligen Stillstande gebracht.

Das Pech, das nach dem Abtreiben des Anthracenöles, bei der Destillation des Theers in der Blase verbleibt, um nach theilweiser Abkühlung und entsprechender Vorsicht gegen Entzündung abgelassen zu werden, ist entweder weiches Pech oder, bei weiter getriebener Destillation, hartes Pech. Um möglichst viel von dem wertvollen Anthracen zu gewinnen, arbeitet man jetzt ausschließlich auf Hartpech und ertheilt demselben durch Zumischen entsprechender Mengen des geringwertigen Schweröles jeden beliebigen Grad von Weichheit. In dieser Form kommt es als künstlicher Asphalt, der den natürlichen ersetzen soll, in den Handel. Der Theerasphalt wird durch Zusammenschmelzen mit Schwefel bedeutend verbessert. Der Asphalt wird zur Herstellung von Straßenpflaster, zur Fabrikation von Asphaltpapier als Ersatz für Wachspapier, zur Herstellung von Asphaltröhren (bestehend aus Papier, Asphalt und Sand), zur Fabrikation von Briquets aus Kleinkohle oder Coakspulver, als Reductionsmittel an Stelle der Kohle und endlich zur Herstellung von Firnissen, namentlich für Eisen, verwendet. Den ordinärsten Asphaltfirniß stellt man durch Zumischen einer passenden Menge Schweröl zu geschmolzenem Pech her. Man benöthigt ungefähr drei Viertel des Gewichtes vom Pech. Dieses auch unter dem Namen präparirter Theer bekannte Fabrikat ist nicht nur viel billiger wie der zu ähnlichen Zwecken benützte Rohtheer, da er ja nur die minder wertvollen Antheile

desselben enthält, sondern auch für gewisse Verwendungen viel brauchbarer. Er dringt weit schneller und tiefer in Holz, Stein u. dgl. ein, als roher oder durch Kochen von Wasser befreiter Steinkohlentheer und trocknet weit rascher als dieser. Behufs Gewinnung einer feineren Sorte Asphaltfirniß wird Theerpech in vermittelst Natronlauge gereinigtem Leichtöl oder Naphtha gelöst.

Die trockene Destillation des Holzes

(Holzgeist, Holzessig, Aceton, Kreosot, Paraffin).

Das Holz wurde schon seit den ältesten Zeiten, allerdings in höchst primitiver Weise, zur Gewinnung der Holzkohle einer Art trockener Destillation unterworfen. Holzscheite wurden nämlich in aufrechter oder liegender Lage zu Stößen, die mit Erde überdeckt wurden, den »stehenden oder liegenden Meilern«, angeordnet, so daß die Luft vermittelst ausgesparter Canäle auch ins Innere des Meilers beschränkten Zutritt hatte. Wird ein solcher Meiler entzündet, so verbrennt ein relativ kleiner Theil des Holzes, während ein anderer infolge Sauerstoffmangels bloß kohlige Zersetzung erleidet, um schließlich als Holzkohle zurückzubleiben. Dabei entstehen nebenher eine Menge gasförmiger und flüssiger Producte, die bei der beschriebenen Meilerköhlerei entweder, sei es durch Verbrennung oder durch Entweichen, ganz verloren gehen oder nur höchst unvollkommen gewonnen werden können. Jetzt wird das Holz in geschlossenen Cylindern (mitunter vermittelst überhitzten Wasserdampfes) erhitzt, die entweichenden Dämpfe condensirt und die uncondensirbaren gasförmigen Destillationsproducte in die Feuerung geleitet. Die letzteren besitzen qualitativ eine dem Steinkohlengase ähnliche Zusammensetzung, aber keinen Leucht- und bei weitem geringeren Heizwert. Das flüssige Destillat besteht in einem öligen oder theerigen Antheile, dem Holztheer, und einem darunter befindlichen wässerigen, dem rohen Holzessig. Die Hauptbestandtheile des Theers sind flüssige und feste Kohlenwasserstoffe der Methan- und Aethylenreihe und in geringerer Menge solche der aromatischen Gruppe, ferner phenolartige Körper (Phenol, C_6H_5OH, Kresole, $C_6H_4<{CH_3 \atop OH}$, Phlorol, $C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_3 \\ OH \\ CH_3 \end{smallmatrix}$, Brenzcatechin, $C_6H_4<{OH \atop OH}$), und Monomethyläther des Brenzcatechins und seiner Homologen (Guajakol, $C_6H_4<{OCH_3 \atop OH}$, u. s. w.), endlich Furfurol, $C_5H_4O_2$. Die genannten Phenole und Monomethyläther können durch Natronlauge, in welcher sie sich lösen, von den Kohlenwasser-

stoffen und dem Furfurol getrennt und aus ihrer alkalischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden werden. Sie bilden unter dem Namen Kreosot ein vorzügliches Mittel gegen die Fäulniß und werden auch zum Conserviren von Eisenbahnschwellen und Bauhölzern verwendet. Eine kleine Menge desselben löst sich in dem wässerigen Destillate des Holzes, dem Holzessig, auf und ertheilt auch diesem fäulnißwidrige Eigenschaften.

Die Hauptbestandtheile des rohen Holzessigs sind: Wasser, Essigsäure, $CH_3\,COOH$, Methylalkohol, $CH_3\,OH$, Aceton, $CH_3\,CO\,.\,CH_3$. Daneben kommen in geringerer Menge vor: Die Homologen der Essigsäure (Ameisensäure, $HCOOH$, Propionsäure, $C_2\,H_5\,.\,COOH$, Buttersäure, $C_3\,H_7\,.\,COOH$, Valeriansäure, $C_4\,H_9\,.\,COOH$, Capronsäure, $C_5\,H_{11}\,.\,COOH$), Essigsäuremethylester, $CH_3\,COOCH_3$, Allylalkohol, $C_3\,H_5\,OH$, und endlich Methylamin, $CH_3\,NH_2$.

Bevor wir auf die Weiterarbeitung des rohen Holzessigs behufs Gewinnung von Methylalkohol, Essigsäure und Aceton näher eingehen, müssen die Classen, denen diese Verbindungen angehören, und die reinen Verbindungen selbst eingehender besprochen werden.

Unter Alkoholen versteht man, wie bereits flüchtig erwähnt, die Hydroxylsubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe. Nach der Zahl der Hydroxyle, die sie enthalten, unterscheidet man ein=atomige, zwei=atomige und mehratomige Alkohole. Zu den ein=atomigen gehört z. B. der Methylalkohol oder Holzgeist, $CH_3\,.\,OH$, der gewöhnliche Alkohol oder Aethylalkohol, $C_2\,H_5\,.\,OH$, zu den zwei=atomigen das Glycol, $C_2\,H_4\,(OH)_2$, zu den drei=atomigen das Glycerin, $C_3\,H_5\,(OH)_3$. Da die Erfahrung gezeigt hat, daß niemals zwei oder drei Hydroxyle gleichzeitig an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sein können, vielmehr bei allen Reactionen, wo dieser Fall möglicherweise eintreten könnte, die Anhydride der entsprechenden Verbindungen erhalten werden,*) so ist es klar, daß ein zwei=atomiger Alkohol mindestens 2, ein drei=atomiger 3, ein n=atomiger n mit einander direct verbundene Kohlenstoffatome im Molecül enthalten muß.

Je nachdem die Alkohole von gesättigten oder von ungesättigten Kohlenwasserstoffen abstammen, unterscheidet man gesättigte und ungesättigte Alkohole. Propylalkohol, $C_3\,H_7\,.\,OH$, oder hydroxylirtes Propan gehört zu

*) Wenn die Bildung von Verbindungen mit den Gruppen

$$-C\begin{matrix}\diagup H\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix},\quad >C<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix},\quad -C\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

bei irgend einer Reaction zu erwarten wäre, so entstehen an deren Stelle stets Körper mit den Atomgruppen $-C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown\!\!= O\end{matrix}$, $>C=O$, $-C\begin{matrix}\diagup\!\!= O\\ \diagdown OH\end{matrix}$ infolge der nachstehend angedeuteten Wasserabspaltungen oder Anhydrisirungen: $-C\begin{matrix}\diagup H\\ -O\,\boxed{H}\\ \diagdown \boxed{OH}\end{matrix}$, $>C<\begin{matrix}O\,\boxed{H}\\ \boxed{OH}\end{matrix}$, $-C\begin{matrix}\diagup O\,\boxed{H}\\ -\boxed{OH}\\ \diagdown OH\end{matrix}$.

jenen, der Allylalkohol oder hydroxylirtes Propylen, $CH_2 = CH - CH_2 OH$, zu diesen.

Die ein=atomigen Alkohole kann man, je nach der Stellung des Hydroxyls, in primäre, secundäre und tertiäre eintheilen.

Die primären Alkohole enthalten den Atomcomplex $-CH_2 . OH$, die secundären die Gruppe $> CH . OH$, die tertiären $\equiv C . OH$. Jene tertiären Alkohole, die durch Substitution von Wasserstoff in den Methingruppen $\equiv CH$ aromatischer Kohlenwasserstoffe entstehen, bilden eine besondere Classe, nämlich die der Phenole, die ihrerseits nach der Zahl der Hydroxyle in ein=, zwei= und mehratomige unterschieden werden.

Allen Alkoholen ohne Ausnahme sind folgende Reactionen gemeinsam:

1. Die Bildung von Alkoholaten durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffatoms durch Metallatome, welche bei Anwendung der Alkalimetalle direct und bei den Phenolen, die einen säureähnlichen Charakter besitzen, auch durch Einwirkung der Hydroxyde der Alkalimetalle und der Alkalierdmetalle erfolgt:

$$2\,CH_3\,OH + Na_2 = 2\,CH_3\,O\,Na + H_2$$

Natriummethylat

$$C_6\,H_5\,OH + Na\,OH = C_6\,H_5\,O\,Na + H_2\,O.$$

Natriumphenylat

2. Bildung von einfachen und gemischten Aethern durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffatoms durch dasselbe Alkoholradical, das bereits im Alkohol enthalten ist oder durch ein davon verschiedenes. Die Bildung dieser Aether erfolgt entweder durch Einwirkung der monohalogensubstituirten Kohlenwasserstoffe auf die Alkoholate (a) oder durch Wechselwirkung zwischen den Alkoholen und den entsprechenden Aether=Schwefelsäuren (b).

$$a)\quad C_2\,H_5\,O\,Na + C_2\,H_5\,J = C_2\,H_5\,O\,C_2\,H_5 + Na\,J$$

Diäthyläther oder
Schwefeläther
(ein einfacher Aether)

$$C_2\,H_5\,O\,Na + CH_3\,J = C_2\,H_5\,O\,CH_3 + Na\,J.$$

Methyläthyläther
(ein gemischter Aether)

$$b)\quad C_2\,H_5\,OH + C_2\,H_5\,SO_4\,H = C_2\,H_5\,O\,C_2\,H_5 + H_2\,SO_4.$$

3. Bildung von Säureäthern oder von Estern durch Ersatz des Hydroxyls vermittelst der Reste anorganischer oder organischer Säuren. Unter Säurerest ist hier das verstanden, was von der Säure nach dem voll=

ständigen oder theilweisen Wegdenken der »sauren« Wasserstoffatome übrig bleibt. Es wurde bereits bemerkt, daß die Ester den Salzen an die Seite gesetzt werden können, und daß man neutrale Ester und saure, die letzteren auch Aethersäuren genannt, unterscheidet. Die Bildung der Ester kann entweder durch Einwirkung der concentrirten freien Säure auf den entsprechenden Alkohol, am besten bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels (concentrirte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffgas) erfolgen (a), oder durch Umsetzung der Alkylhalogenide*) ($CH_3 J, C_2 H_5 J$ u. s. w.) mit den Salzen, und zwar am besten den Silbersalzen der entsprechenden Säuren (b), endlich durch Einwirkung der Säurechloride oder Säureanhydride auf die Alkohole (c und d). Unter Säurechloriden sind jene Abkömmlinge der Sauerstoffsäuren verstanden, die aus ihnen durch Ersatz des Hydroxyls durch Chlor entstehen.

$$a)\quad CH_3 . COOH + C_2 H_5 OH = \underset{\text{Essigäther}}{CH_3 COO . C_2 H_5} + H_2 O$$

$$C_2 H_5 OH + H_2 SO_4 = C_2 H_5 . SO_4 H + H_2 O.$$

$$b)\quad CH_3 COO Ag + CH_3 J = \underset{\text{Essigsäuremethylester}}{CH_3 COOCH_3} + Ag J.$$

$$c)\quad \underset{\text{Essigsäurechlorid oder Acetylchlorid}}{CH_3 CO Cl} + C_2 H_5 OH = CH_3 COO C_2 H_5 + H Cl.$$

$$d)\quad \underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{\begin{matrix} CH_3 CO \\ \quad >O \\ CH_3 CO \end{matrix}} + \begin{matrix} O - C_2 H_5 \\ | \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 CO . OC_2 H_5 \\ + \\ CH_3 COOH. \end{matrix}$$

Außer diesen allgemeinen Alkoholreactionen kommt jeder der drei Classen der Alkohole noch ein specifisches Verhalten, namentlich gegenüber von Oxydationsmitteln zu.

In den primären Alkoholen wird durch Oxydationsmittel — gewöhnlich Kaliumpyrochromatlösung und Schwefelsäure — die Gruppe $-CH_2 OH$ durch Wasserstoffentziehung in die Formylgruppe oder den Ameisensäurerest, $\begin{matrix} H - C = O \\ | \end{matrix}$, übergeführt, ohne daß der übrige Theil des Molecüls bei schonender Oxydation eine Veränderung erfährt. Das entstandene Oxydationsproduct ist demnach ein Aldehyd**), welcher ebenso viele Kohlenstoff-

---

*) Alkyl = Kohlenwasserstoffrest $C_n H_{2n+1}$.

) Abgekürzt aus **Alcohol **dehyd**rogenatus, d. i. »entwasserstoffter« Alkohol.

atome im Molecüle enthält, als der primäre Alkohol, aus dem er entstanden. Als Beispiel möge die Oxydation des Aethylalkohols dienen:

$$3\,CH_3.CH_2OH + K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = 3\,CH_3.CHO + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O$$

oder, wenn wir in der Gleichung bloß den vom chromsauren Salze gelieferten Sauerstoff berücksichtigen:

$$CH_3.CH_2OH + O = CH_3CHO + H_2O.$$

Da die Aldehyde durch weitere Oxydation die Gruppe —CHO in Carboxyl, —COOH, übergehen lassen, d. h. sich in Carbonsäuren mit gleicher Kohlenstoffatomzahl umwandeln, so kann man durch weiter gehende Oxydation die primären Alkohole auch direct in solche Säuren überführen. Aus Methylalkohol würde in dieser Weise vorerst Formaldehyd*) oder der Aldehyd der Ameisensäure, HCHO, und weiterhin Ameisensäure (Acidum formicum), HCOOH, entstehen. Der Aethylalkohol geht vermittelst weiter getriebener Oxydation durch den gewöhnlichen Aldehyd (Essigsäurealdehyd, Acetaldehyd) in Essigsäure (Acidum Aceticum), CH_3COOH, über.

Durch schonende Oxydation der secundären Alkohole geht die Gruppe CHOH in CO, Carbonyl über. Es entstehen so Ketone mit ebensoviel Kohlenstoffatomen im Molecül als der secundäre Alkohol enthalten hat:

$$CH_3.CHOH.CH_3 + O = CH_3.CO.CH_3 + H_2O.$$

Secund. Propylalkohol oder Isopropylalkohol	Aceton oder Dimethylketon

Da die Ketone, wenn auch schwieriger als die Aldehyde, weiter oxydirt werden können, jedes Molecül derselben aber hierbei in zwei Molecüle von kohlenstoffärmeren Säuren gespalten wird, so können durch weitergehende Oxydation der secundären Alkohole Säuren von gleichem molecularen Kohlenstoffgehalte nicht gewonnen werden. Durch Oxydation des Acetons entsteht im Sinne der Gleichung:

$$CH_3.\,\vdots\,CO.CH_3 + 3\,O = HCOOH + HOOC.CH_3$$

Ameisensäure und Essigsäure. Die durchgreifende Oxydation des Isopropylalkohols führt zu denselben Verbindungen.

*) Form- von formica, d. i. Ameise, weil die zugehörige Säure in den Ameisen enthalten ist.

Zur Erklärung des geschilderten Oxydationsverlaufes der primären und secundären Alkohole darf man annehmen, daß sich in den Gruppen $-CH_2OH$, beziehungsweise $=CHOH$ je ein Sauerstoffatom zwischen H und C einschiebt, wodurch die Atom-Complexe $-C\begin{matrix} \diagup H \\ -OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$, respective $>C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$ entstehen, die durch Anhydrisirung in Formyl oder Carbonyl übergehen.

Die tertiären Alkohole endlich bilden bei der Oxydation weder Aldehyde noch Ketone von gleichem molecularem Kohlenstoffgehalte, sondern zerfallen sofort in kohlenstoffärmere Verbindungen, entweder je ein Molecül eines Ketons und einer Säure oder drei Molecüle kohlenstoffärmerer Säuren:

$$a)\quad \begin{matrix} CH_3 \;\; CH_3 \\ \diagdown \;\; \diagup \\ COH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 3\,O = \begin{matrix} CH_3 \;\; CH_3 \\ \diagdown \;\; \diagup \\ CO \\ + \\ HCOOH \end{matrix} + H_2O$$

$$b)\quad \begin{matrix} CH_3 \;\; CH_3 \\ \diagdown \;\; \diagup \\ COH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 3\,O_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ COOH \\ + \\ HCOOH \end{matrix} \begin{matrix} HCOOH \\ + \\ \\ + 2\,H_2O \end{matrix}$$

Von den theoretisch wichtigen Bildungsweisen der Alkohole mögen folgende hervorgehoben werden:

1. Einwirkung eines großen Ueberschusses von Wasser in der Hitze auf die Monohalogen-Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe. Indem dabei das Hydroxyl des Wassers an die Stelle des Halogenatoms tritt, entstehen aus primären Halogeniden primäre Alkohole, aus secundären, secundäre Alkohole, aus tertiären, tertiäre Alkohole:

$$C_n H_{2n+1} X + HOH = C \; H_{2n+1} OH + HX.$$

Bei dieser Reaction muß die Bildung concentrirter Halogenwasserstoffsäure vermieden werden, weil diese die Alkohole in die zugehörigen Halogenide zurückverwandelt, wie man sieht, wenn man obige Gleichung von rechts

nach links liest.*) Darum eben wendet man einen sehr großen Wasserüberschuß an.

2. Primäre Alkohole entstehen durch Wasserstoffzufuhr zu Aldehyden:

$$CH_3\,CHO + H_2 = CH_3\,CH_2\,OH.$$

3. Secundäre Alkohole entstehen in gleicher Weise durch Hydrogenisation der Ketone:

$$CH_3\,.\,CO\,.\,CH_3 + H_2 = CH_3\,.\,CHOH\,.\,CH_3$$

Die zweite und dritte Bildungsweise ist als Umkehrung der Oxydation der primären und secundären Alkohole zu Aldehyden und Ketonen zu betrachten.

4. Addition von Schwefelsäure zu Olefinen und Umwandlung der dabei gebildeten Aetherschwefelsäuren in Alkohole durch Kochen mit Wasser. So entsteht aus Aethylen, Aethylätherschwefelsäure und Aethylalkohol, aus Isobutylen Trimethylcarbinätherschwefelsäure und der tertiäre Butylalkohol oder Trimethylcarbinol.

$$a)\quad \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{l} H \\ | \\ SO_4\,H \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2\,.SO_4\,H \end{array}$$

$$b)\quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2\,SO_4\,H \end{array} + HOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2\,OH \end{array} + H_2\,SO_4$$

$$a)\quad \begin{array}{c} CH_3\;\;CH_3 \\ \diagdown\;\;\diagup \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{c} SO_4\,H \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{l} CH_3\;\;CH_3 \\ \;\diagdown\;\;\diagup \\ \;\;C\,.\,SO_4\,H \\ \;\;| \\ \;\;CH_4 \end{array}$$

Isobutylen — Trimethylcarbinätherschwefelsäure

$$b)\quad \begin{array}{l} CH_3\;CH_3 \\ \;\diagdown\;\;\diagup \\ \;\;C\,.\,SO_4\,H \\ \;\;| \\ \;\;CH_3 \end{array} + HOH = \begin{array}{l} CH_3\;CH_3 \\ \;\diagdown\;\;\diagup \\ \;\;C\,.\,OH \\ \;\;| \\ \;\;CH_3 \end{array}$$

Trimethylcarbinol

*) Beispiel für eine sogenannte umkehrbare Reaction.

Name	Molecular-formel	Structurformel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Methylalkohol	$C_4 HO$	$CH_3 OH$	—	66·5
Aethylalkohol	$C_2 H_6 O$	$CH_3 . CH_2 . OH$	—	78·5
Propylalkohol	$C_3 H_8 O$	$CH_3 . CH_2 . CH_2 . OH$	—	97·5
Isopropylalkohol	$C_3 H_8 O$	$CH_3 . CH OH . CH_3$	—	83
n.-pr.-Butylalkohol	$C_4 H_{10} O$	$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 OH$	—	117
sec.-Butylalkohol	$C_4 H_{10} O$	$CH_3 . CH OH . CH_2 . CH_3$	—	99
Isobutylalkohol	$C_4 H_{10} O$	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH . CH_2 OH$	—	108·4
tert.-Butylalkohol	$C_4 H_{10} O$	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle COH . CH_3$	25	83
n.-pr.-Amylalkohol	$C_5 H_{12} O$	$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 OH$	—	137
Isoamylalkohol (Fuselöl, Gährungsamylalkohol)	$C_5 H_{12} O$	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH . CH_2 . CH_2 OH$	22	132
Weitere sechs Amylalkohole	$C_5 H_{12} O$	—	—	102—128
Cetylalkohol (Aethal)	$C_{16} H_{34} O$	$CH_3 (CH_2)_{14} CH_2 OH$	50	344

Specifisches Gewicht	Verhalten gegen Wasser	Geruch	Darstellung, Vorkommen	Verwendung
0·7995	beliebig mischbar	schwach geistig	Aus Methyljodid u. Wasser, unter den Producten der trockenen Destillation des Holzes	Als Auflösungsmittel f. Harze, als Denaturirungsmittel für Spiritus in der Fabrikation der Theersorten.
0·7947	beliebig mischbar	geistig	Aus C_2H_5J oder $C_2H_5SO_4H$ oder C_2H_4O, unter den Gährungsproducten der Zuckerarten	Als Heiz-, Auflösungs- und Genußmittel
0·8066	beliebig mischbar	geistig	Aus n. C_3H_7J, C_3H_6O, unter den Gährungsproducten der Zuckerarten	—
0·7876	beliebig mischbar	pfeffer-minzart.	Aus sec. C_3H_7J oder aus Aceton	—
0·8099	löslich in 12 Theilen	schwach fuselig	Aus Butyraldehyd	—
0·8270	—	pfeffer-minzart.	Aus sec. C_4H_9J oder aus Methyläthylketon	—
0·8003	löslich in 10 Theilen	stark fuselig	Aus Isobutyraldehyd. — Im Gährungsfuselöl	Mit homologen Alkoholen als Heiz- und Auflösungsmittel
0·7864	bild. 1 Hydrat mit ½ Mol., bel. mischbar	kampherartig	Aus Isobutylen, Schwefelsäure und Wasser	—
0·8168	wenig löslich	schwach fuselig	Aus Valeraldehyd oder n. pr. $C_5H_{11}Cl$, vielleicht im Fuselöl	—
0·8113	löslich in 39 Theilen	stark fuselig, zum Husten reizend	Hauptbestandtheil des Fuselöls	Als Heiz- und Auflösungsmittel
—	schwer löslich	—	—	—
—	unlöslich	—	Aus Palmitinaldehyd, als Palmitinsäureester im Walrath, in der Pürzeldrüse der Gänse und Enten enthalten.	—

Gerade jene Bildungsweisen von Alkoholen, welche zur technischen Darstellung derselben im Großen angewendet werden: die trockene Destillation des Holzes und ähnlicher Substanzen, welche zum Methylalkohol und die Gährung des Traubenzuckers und anderer Zuckerarten, welche, durch die Vegetation des Hefepilzes bewirkt, zum Aethylalkohol und mehrerer seiner Homologen führt, ist theoretisch unaufgeklärt.

In der vorstehenden Tabelle sind die wichtigsten Alkohole der Reihe $C_n H_{2n+1} OH$ nebst ihren wesentlichen Eigenschaften zusammengestellt.

Wie aus der Tabelle ersehen werden kann, bestätigt sich auch bei den Alkoholen, was wir in der homologen Reihe der Kohlenwasserstoffe zu beobachten Gelegenheit hatten. Mit steigendem Moleculargewichte nimmt die Flüchtigkeit ab, das specifische Gewicht zu. Wir sehen überdies die Löslichkeit in Wasser sich stufenweise mit steigendem Moleculargewichte verringern. Aehnliche Regelmäßigkeiten werden bei allen homologen Reihen, die wir noch kennen zu lernen Gelegenheit haben werden, wiederkehren.

Bezüglich der zwei- und mehratomigen Alkohole gilt wesentlich das im Vorstehenden von den ein-atomigen Gesagte, nur muß berücksichtigt werden, daß alle Veränderungen, welche bei den ein-atomigen Alkoholen mit dem Hydroxyl oder Hydroxylwasserstoff in je einem Molecül bloß einmal vor sich gehen können, bei den mehratomigen Alkoholen im Maximum in so vielfacher gleicher oder ungleicher Weise stattzufinden vermögen, als Hydroxyle im Molecüle vorhanden sind. Ueberdieß beeinflußt die Stellung eines jeden der Hydroxyle den Charakter des mehratomigen Alkohols. Vom einfachsten zweiatomigen Alkohol, $CH_2 . OH - CH_2 . OH$, dem Aethylenglycol, von welchem der Name Glycole*) auf die ganze Classe der zwei-atomigen Alkohole übertragen wurde, sind demnach folgende typische Abkömmlinge zu erwarten und auch wirklich dargestellt worden:

$$\begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ | \\ CH_2\,Cl \end{array}$$
Chlorid des Glycols oder Aethylenchlorid

$$\begin{array}{l} CH_2\,ONa \\ | \\ CH_2\,ONa \end{array}$$
Dinatriumglycolat

$$\begin{array}{l} CH_2\,OC_2\,H_5 \\ | \\ CH_2\,OC_2\,H_5 \end{array}$$
Diäthyläther des Glycols

$$\begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ | \\ CH_2\,OH \end{array}$$
Aethylenchlorhydrin

$$\begin{array}{l} CH_2\,OOC\,.\,CH_3 \\ | \\ CH_2\,OOC\,CH_3 \end{array}$$
Glycoldiacetat oder Essigsäureester des Glycols

$$\begin{array}{l} CH_2\,OC_2\,H_5 \\ | \\ CH_2\,OH \end{array}$$
Monoäthyläther des Glycols

Man wird sich von den Reactionen der mehratomigen Alkohole am besten Rechenschaft geben können, wenn man sie mit den mehrsäurigen

---

*) Von glykys, griechisch = süß. Die meisten Glycole schmecken süß.

Basen in Analogie bringt, geradeso wie man die einatomigen Alkohole mit den einsäurigen Basen vergleichen kann.

Das Aethylenglycol enthält zweimal die Gruppe $-CH_2OH$, es ist daher ein doppelt primärer Alkohol. Indem eine dieser Gruppen oder auch beide durch Oxydation in $-CHO$ und weiterhin in $-COOH$ umgewandelt werden, sollte man zum Halbaldehyd des Glycols $CH_2 . OH - CHO$ (Oxyacetaldehyd), zu seinem vollkommenen Aldehyd $CHO - CHO$ (Glyoxal), zur Verbindung $CH_2OH - COOH$ (Glycolsäure) und $CHO - COOH$ (Glyoxylsäure), endlich zur zweibasischen Säure $HOOC - COOH$ (Oxalsäure) gelangen. Thatsächlich sind alle diese Verbindungen, wenn auch nicht immer direct aus dem Glycol selbst, dargestellt worden.

Aehnliche Betrachtungen ließen sich bezüglich der Propylenglycole anstellen, von denen die Theorie zwei Isomere erwarten läßt, die auch wirklich bekannt sind: $CH_2OH - CH_2 - CH_2OH$, das doppeltprimäre Propylenglycol, $CH_3 - CHOH - CH_2OH$, das secundär-primäre Propylenglycol.

Das Glycerin, $CH_2OH - CHOH - CH_2OH$, ist im Sinne der hier gebrauchten Nomenclatur als secundär-doppeltprimärer Alkohol der Propanreihe zu bezeichnen.

Unter den mehratomigen Alkoholen beanspruchen die sechsatomigen Alkohole der Hexanreihe, $C_6H_8(OH)_6$, worunter der im Safte der Mannaesche enthaltene Mannit der bekannteste ist, wenigstens flüchtige Erwähnung, weil sie in sehr naher Beziehung zu einer sehr wichtigen Classe organischer Verbindungen, den Zuckerarten und Kohlehydraten stehen.

Die Zuckerarten der Formel $C_6H_{12}O_6$, die Glucosen (Traubenzucker, Fruchtzucker u. s. w.), sind theils Aldehyde, theils Ketone, die sich vom Mannit und seinen Isomeren ableiten. Die anderen Zuckerarten, sowie Dextrin, Stärke, Holzsubstanz oder Cellulose, welch letztere unter dem Namen Kohlehydrate zusammengefaßt werden, sind als Anhydride der Glucosen anzusehen. Von den mehratomigen Alkoholen soll uns bloß das Glycerin und die aus ihm erhaltenen Verbindungen bei Besprechung der Fettarten, in denen es in Form esterartiger Verbindung enthalten ist, etwas mehr beschäftigen.

Die zweite Verbindung, der wir im Holzdestillate begegnen, ist die Essigsäure, $CH_3 . COOH$. Sie gehört der Reihe der einbasischen Fettsäuren oder Paraffinmonocarbonsäuren an. Man begegnet diesen Säuren in der Natur sehr häufig theils im freien Zustande, theils in Form ihrer Ester, das ist solcher Verbindungen, in denen der Carboxylwasserstoff der Säuren durch Alkoholreste vertreten ist. So sind, um nur eines anzuführen, die festen Fette zu einem großen Theile aus den Glycerinestern der Palmitin- und der Stearinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$ und $C_{18}H_{36}O_2$, hochmolecularen Homologen der Essigsäure, zusammengesetzt.

Die einbasischen Fettsäuren — man pflegt sie nach dem ersten Gliede der Reihe auch als Ameisensäurereihe zu bezeichnen — sind nach der allgemeinen Formel $C_n H_{2n} O_2$ zusammengesetzt und einbasisch vermöge der Vertretbarkeit des in ihrer Carboxylgruppe enthaltenen Wasserstoffatoms durch Metall. Sie sind theils flüssige Körper wie die Ameisensäure, $CH_2 O_2$, die Essigsäure, $C_2 H_4 O_2$, die Propionsäure, $C_3 H_6 O_2$, die beiden isomeren Buttersäuren, $C_4 H_8 O_2$, bis hinauf etwa zur Caprylsäure, $C_8 H_{16} O_2$. Von da ab besitzen sie mit dem Kohlenstoffgehalte steigende Schmelzpunkte. Die Säuren mit ein bis vier Atomen Kohlenstoff sind im Wasser in jedem Verhältnisse löslich und besitzen den stechend sauren Geruch der Essigsäure, neben dem sich jedoch schon bei der Buttersäure eine schweißartige Nuance bemerkbar macht. Von da ab bis zu den Säuren mit sieben oder acht Kohlenstoffatomen tritt der Schweiß- oder auch ein Bockgeruch immer mehr hervor. Die kohlenstoffreicheren Säuren sind geruchlos. Gleichzeitig nehmen sie mit höherem Kohlenstoffgehalte den Charakter fettiger Substanzen an, als dessen äußeres Merkmal die Fähigkeit gilt, in flüssigem Zustande auf Papier einen bleibenden Fettfleck zu erzeugen. Die kohlenstoffreichsten Fettsäuren sind nicht mehr unzersetzt flüchtig und die kohlenstoffärmeren verflüchtigen sich um so schwerer, je größer die Kohlenstoffatomzahl. Der saure Charakter der Fettsäuren ist in dem Maße stärker ausgeprägt, als der Kohlenstoffgehalt geringer ist. Ameisensäure ist die stärkste Stearinsäure, eine der schwächsten Säuren der Reihe. Die Alkalisalze der Fettsäuren sind ohne Ausnahme in Wasser löslich. Die Salze der kohlenstoffreichsten Glieder der Reihe werden »Seifen« genannt. Die Löslichkeit der fettsauren Salze der anderen Metalle nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalte ab, so daß sie bei der Palmitin- und Stearinsäure fand vollkommen verschwunden ist.

Allen Fettsäuren und den meisten übrigen organischen Säuren kommen außer der Fähigkeit der Salz- und Esterbildung noch folgende gemeinsame Reactionen zu:

1. Bildung von Säurechloriden durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die freien Säuren oder deren Salze. Alle organischen Säurenchloride enthalten die charakteristische Gruppe $-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow Cl\end{matrix}$:

$$CH_3\,COOH + P\,Cl_5 = \underset{\text{Essigsäurechlorid oder Acetylchlorid}}{CH_3\,CO\,Cl} + \underset{\text{Phosphoroxychlorid}}{PO\,Cl_3} + HCl.$$

2. Bildung von Säureamiden, d. i. von Verbindungen, welche die Gruppe $-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow NH_2\end{matrix}$ enthalten, durch Einwirkung von Ammoniak auf die Säurenchloride, Ester oder durch Erhitzen der Ammoniumsalze:

$$CH_3\,CO\,Cl + 2\,N\,H_3 = \underset{\text{Essigsäureamid oder Acetamid}}{CH_3\,.\,CO\,NH_2} + NH_4\,Cl.$$

$$CH_3CO . OC_2H_5 + NH_3 = CH_3 . CONH_2 + C_2H_5OH$$
Essigsäureäthylester

$$CH_3COONH_4 = CH_3 . CONH_2 + H_2O.$$
Essigsaures Ammonium

Die Säureamide gehen durch Kochen mit starken Basen oder mit starken Säuren infolge der Aufnahme der Elemente des Wassers unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak in die zugehörigen Säuren, beziehungsweise deren Salze über. Unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel, z. B. des Phosphorpentoxyds, verwandeln sie sich in sogenannte wahre Cyanide oder Nitrile ihrer Säuren. Unter wahren Cyaniden sind hier Verbindungen verstanden, welche das Radical $-C \equiv N$ an Kohlenstoff gebunden enthalten:

$$CH_3CONH_2 + HOH = CH_3COOH + NH_3$$
$$CH_3CONH_2 - H_2O = CH_3 - C \equiv N$$
Nitril der Essigsäure, oder Acetonitril, oder wahres Methylcyanid.

3. Bildung von Säureanhydriden durch Wechselwirkung der Säurechloride und der Salze der Säuren:

$$CH_3COCl + NaOOCCH_3 = \begin{matrix} CH_3CO \\ \\ CH_3CO \end{matrix} \!\!> O + NaCl$$
Essigsaures Natrium — Essigsäureanhydrid.

Die Säureanhydride der Fettsäuren können als die Sauerstoffverbindungen der Säureradicale, welche nach Wegdenken eines Hydroxyls vom Säuremolecül verbleiben, mit Sauerstoff angesehen werden. Diese Radicale sind: $HC{=}O$ (mit freier Bindung), Formyl, $CH_3 - C{=}O$ (mit freier Bindung), Acetyl, $C_2H_5 - C{=}O$ (mit freier Bindung), Propionyl u. s. w.

Die Bildung der Fettsäuren erfolgt vermittelst der nachstehenden Methoden:

1. Oxydation der primären Alkohole von gleichem molecularen Kohlenstoffgehalte.*)

2. Oxydation kohlenstoffreicherer Ketone.**)

3. Einwirkung von Kalilauge oder anderen starken Basen, oder auch von starken Mineralsäuren auf die zugehörigen Säurenitrile:

$$CH_3CN + KOH + H_2O = CH_3COOK + NH_3.***)$$

4. Die sogenannte Verseifung der Ester. Man versteht darunter die Zerlegung dieser Verbindungen einerseits in Säure oder deren Salz, andererseits in den entsprechenden Alkohol durch die Einwirkung von

---

*) Seite 521.

**) Seite 521.

***) Nach dieser Gleichung entsteht zwar bloß ein Salz der Säure, diese selbst kann jedoch jederzeit durch Einwirkung stärkerer Säuren in Freiheit gesetzt werden.

Name	Molecularformel	Structurformel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht
Ameisensäure	HCO_2H	HCOOH	unter 0°	99°	1·227
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	CH_3COOH	16·75°	118·1°	1·055
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	$C_2H.\,CO_2H$	flüssig	140·7°	0·9961
n. Buttersäure	$C_4H_8O_2$	$C_2H_5CH_2CO_2H$	—19°	163·2°	0·9886
Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	$(CH_3)_2CH\,.\,CO\,H$	flüssig	155°	0·9503
5 Valeriansäuren	$C_5H_{10}O_2$	—	flüssig bis 35·5°	164 bis 185°	0·905 b. 0·928
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	normal	62°	339 bis 356° unter Zersetzung	—
Margarinsäure	$C_{17}H_{34}O_2$	normal	59·5°	—	—
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	normal	69·2°	359--383 unter Zersetzung	—
Cerotinsäure	$C_{27}H_{54}O_2$	—	78°	—	—

Verhalten gegen Wasser	Bildungsweise und Vorkommen	Verwendungen
beliebig mischbar.	Aus CO und KOH. — Aus HCN und KOH. – In den rothen Ameisen. – Durch Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin.	
beliebig mischbar.	Durch Oxydation von Alkohol. — Durch trockene Destillation organischer Substanzen. — In einigen Pflanzensäften. — In kleiner Menge in Milz, Muskeln, Schweiß und Excrementen.	Als Genußmittel, zur Darstellung von Bleiweiß, von technisch verwertbaren essigsauren Salzen, besonders zu Färbereizwecken, zur Darstellung von Essigäther, als Lösungsmittel für organische Verbindungen.
beliebig mischbar.	Durch Oxydation von primärem Propylalkohol. — Aus C_2H_5CN und KOH.	
beliebig mischbar.	Aus primärem Butylalkohol durch Oxydation. — Aus C_3H_7CN und KOH. — Durch Gährung von milchsaurem Kalk bei Gegenwart von Käse, bei der Fäulniß. — Am Glycerin, gebunden im Kuhbutter. — Im rohen Holzessig, Schweiß, Dickdarminhalt, in Form von Estern in einigen Pflanzen.	In Form von Estern zum Parfümiren von Canditen und Liqueuren.
löslich in 5 Theilen.	Aus $(CH_3)_2CHCN$ u. KOH; durch Oxyd. von Isobutylalkohol im Johannisbrod; als Isobutylester im römischen Camillenöl.	Wie normale Buttersäure.
lösl. in 27 bis 45 Theilen.	—	—
unlöslich.	Durch Verseifung von Fett.	In der Kerzenfabrikation.
		—
unlöslich.	Im Leichenwachs.	In der Kerzenfabrikation.
unlöslich.	Durch Verseifung von Fett.	
		—
unlöslich.	Im Bienenwachs.	

Metallbasen oder starken Mineralsäuren. So wird aus den in den festen Fetten enthaltenen Tripalmitinsäureglycerinester, gewöhnlich schlechtweg Tripalmitin genannt, durch Kochen mit Natronlauge palmitinsaures Natrium*) und Glycerin gewonnen:

$$\begin{array}{l} CH_2\,.\,OOC_{16}H_{31} \\ | \\ CH\,.\,OOC_{16}H_{31} \\ | \\ CH_2\,.\,OOC_{16}H_{31} \end{array} + \begin{array}{l} NaOH \\ NaOH \\ NaOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3\,C_{16}H_{31}O_2Na$$

Tripalmitin — Glycerin — palmitinsaures Natrium.

Bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure oder selbst bloß von überhitztem Wasserdampf würde freie Palmitinsäure neben Glycerin gebildet werden. Auf den unter 4 angeführten Reactionen beruht die technische Verarbeitung der Fette auf Glycerin, Seife und jenes Gemenge von Fettsäuren, welches das Material zu den sogenannten Stearinkerzen bildet. Neben diesen allgemeinen Methoden dienen zur Darstellung gewisser einzelner Säuren der Reihe noch specielle Methoden. So kann Ameisensäure in Form ihres Kaliumsalzes durch die von der Wärme unterstützte Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kaliumhydroxyd erhalten werden:

$$CO + KOH = HCOOK$$

oder durch Zersetzung der Oxalsäure:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CO_2 \\ + \\ HCOOH. \end{array}$$

So wird ferner Essigsäure zwar auch im Großen durch Oxydation des Aethylalkohols gewonnen; man bedient sich jedoch hierzu nicht irgend einer bestimmten sauerstoffabgebenden Verbindung, sondern des Vegetationsprocesses einer winzigen Pilzart, des Essiggährungspilzes (Mycoderma aceti). Eine andere Pilzart vermag Traubenzucker in Milchsäure und diese in Buttersäure und in Capronsäure überzuführen. Alle diese und noch mehrere andere durch Pilze hervorgerufene Umwandlungen finden in den Gährungsgewerben ausgedehnte praktische Anwendung.

In der vorstehenden Tabelle der Fettsäuren finden sich die wichtigsten dieser Verbindungen und ihre wesentlichen Eigenschaften übersichtlich zusammengestellt.

Das Aceton, der dritte Hauptbestandtheil des wässerigen Holzdestillates, gehört in die Classe der Ketone, und zwar jener, denen die allgemeine Formel $C_nH_{2n}O$ zukommt. Es sind dies indifferente Körper, im Gegensatze zu den mit ihnen gleich zusammengesetzten Aldehyden nicht leicht oxydabel, ihnen jedoch in manchen Stücken ähnlich. So verwandeln sie sich durch additionelle Vereinigung mit zwei Atomen Wasserstoff gleichfalls in

*) Ein Hauptbestandtheil der gewöhnlichen Kernseife.

Alkohole, jedoch nicht in primäre, wie die Aldehyde, sondern in secundäre. Beiden Körperclassen gemeinsam ist ferner die Fähigkeit der additionellen Verbindung mit sauren schwefligsauren Salzen. Bei den Ketonen geht hierbei die Gruppe $>CO$ in den Atomcomplex $>C<^{OH}_{SO_3\,Na}$, bei den Aldehyden das Radical $-C\leqslant^{H}_{O}$ in $-C\begin{array}{l}\diagup H\\ -OH\\ \diagdown SO_3\,OH\end{array}$ über, wenn wir auf diese Verbindungen beispielsweise saures schwefligsaures Natrium einwirken lassen. Die erhaltenen Additionsproducte bilden, mit Metallcarbonaten zusammengebracht oder mit verdünnten Säuren gekocht, die ursprünglichen Ketone, respective Aldehyde wieder zurück:

$$2\begin{array}{c}CH_3\\|\\C\\|\\CH_3\end{array}\!\!<^{OH}_{SO_3\,Na} + Na_2\,CO_3 = 2\begin{array}{c}CH_3\\|\\CO\\|\\CH_3\end{array} + 2\,Na_2\,SO_3 + H_2\,O.$$

Acetonnatriumbisulfit — Aceton

$$2\begin{array}{c}CH_3\\|\\C\\|\\CH_3\end{array}\!\!<^{OH}_{SO_3\,Na} + H_2\,SO_4 = 2\begin{array}{c}CH_3\\|\\CO\\|\\CH_3\end{array} + 2\,SO_2 + Na_2\,SO_4 + 2\,H_2\,O.$$

Endlich vereinigen sich Ketone wie Aldehyde mit Oxyammoniak oder Hydroxylamin, $H_2\,N\,.\,OH$, unter gleichzeitiger Bildung von Wasser zu Ketoximen, beziehungsweise Aldoximen, indem an Stelle des bivalent gebundenen Sauerstoffes der Hydroxylaminrest, $=N-OH$, oder Oximid eintritt. Aus dem Aceton wird beispielsweise durch Hydroxylamin, Acetoxim $CH_3-CNOH-CH_3$ gebildet.

Von den allgemeinen Darstellungsmethoden der Ketone sei hier nur die trockene Destillation der Baryum- oder Calciumsalze der Fettsäuren erwähnt. Sie führt, je nachdem man von dem einheitlichen Salze einer Säure, oder von einem Gemisch der Salze zweier Säuren ausgeht, zu einfachen Ketonen, welche an das CO zwei gleiche Alkoholradicale, oder zu gemischten Ketonen, welche zwei verschiedene Alkoholradicale an Carbonyl gebunden enthalten:

$$\left.\begin{array}{c}CH_3\\|\\COO\\ \\COO\\|\\CH_3\end{array}\right\rangle Ca = \begin{array}{c}CH_3\\|\\CO\\|\\CH_3\end{array} + Ca\,CO_3.$$

Essigsaures Calcium — Aceton

$$\begin{array}{ccc} C_2H_5 & & C_2H_5 \\ | & & | \\ COO & - Ca - & OOC \\ & \text{Propionsaures Calcium} & \\ COO & - Ca - & OOC \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \\ & \text{Essigsaures Calcium} & \end{array} = \begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \\ \text{Methyläthyl-} \\ \text{keton} \end{array} + 2\,Ca\,CO_3 + \begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \\ \text{Methyl-} \\ \text{äthylketon.} \end{array}$$

Aus der zweiten dieser Gleichungen ist auch das Princip der Nomenclatur der Ketone zu ersehen. Neben der Bezeichnung Keton enthalten sie in ihrem Namen auch die Bezeichnung der beiden Alkoholradicale, die man in ihnen mit Carbonyl verbunden annimmt.

Nun erst können wir uns der Besprechung der technischen Verarbeitung des wässerigen Holzdestillates wieder zuwenden. Die saure Flüssigkeit wird durch Kalk neutralisirt, wodurch nichtflüchtiges essigsaures Calcium entsteht, welches bei der darauffolgenden Destillation im Rückstande bleibt. Ins Destillat gehen neben Wasser Holzgeist und Aceton über. Zur Gewinnung der annähernd reinen Essigsäure wird der essigsaure Kalk mit Glaubersalz versetzt und so neben schwerlöslichem Gyps Natriumacetat gewonnen, das man durch Umkrystallisiren reinigen und durch Destillation mit der zureichenden Menge Schwefelsäure in Essigsäure umwandeln kann. Hat man zuvor das essigsaure Natrium erhitzt, bis alles Krystallwasser entwichen ist, so ergibt die Destillation mit concentrirter Schwefelsäure reine wasserfreie Essigsäure, den sogenannten Eisessig des Handels, eine höchst stechend riechende, bei circa 17° zu großen blätterigen Krystallen erstarrende, auf der Haut blasenziehende Flüssigkeit. Die beiden Reactionen, die vom Kalksalze zur freien Essigsäure führen, sind durch die nachfolgenden Gleichungen wiedergegeben:

$$(CH_3\,CO_2)_2\ Ca + Na_2\,SO_4 = Ca\,SO_4 + 2\,CH_3\,CO_2\,Na$$
$$2\,CH_3\,CO_2\,Na + H_2\,SO_4 = 2\,C_2\,H_4\,O_2 + Na_2\,SO_4$$

Statt auf dem Umwege über das Natriumacetat wird mitunter die Essigsäure aus ihrem Kalksalze, das im rohen Zustande unter dem Namen Weißkalk in den Handel kommt, durch Destillation mit Salzsäure gewonnen. Die letzte Reinigung erfährt die Essigsäure, indem man sie erstarren läßt und den flüssig bleibenden Antheil von dem reineren festen trennt.

Zur Beurtheilung des Wassergehaltes der Handelswaare bedient man sich am einfachsten der »Citronenölprobe«. Eine Säure, die dieses Oel in jedem Verhältnisse löst, enthält nicht unter 99, eine solche, von der 10 Theile zur Lösung eines Theiles Citronenöl nothwendig sind, 95—96% der wasserfreien Verbindung. Der gereinigte Eisessig dient außer zur Darstellung reiner essigsaurer Salze und zu pharmaceutischen Zwecken hauptsächlich zur

Erzeugung der Essigessenzen, die nichts anderes sind als mehr oder weniger verdünnte Essigsäure.

Aus dem Holzgeist und Aceton enthaltenden Destillate, welches vom holzessigsauren Calcium abgetrieben wurde, wird durch Rectification vermittelst der Savalle'schen oder Siemens'schen Colonne die Hauptmenge des minder flüchtigen Wassers entfernt und ein hochgrädiger roher Holzgeist gewonnen, der noch alles Aceton und nebenher kleine Mengen von Essigsäuremethylester, Aethylalkohol, Methylamin und brenzliche Substanzen enthält und gerade des unangenehmen Geruches und Geschmackes wegen, den ihm diese Verunreinigungen ertheilen, in vielen Staaten dazu benützt wird, den für gewerbliche Zwecke bestimmten Spiritus aus steuerpolitischen Gründen ungenießbar zu machen — zu denaturiren. In Oesterreich wird neuerdings auch vermittelst der sogenannten Pyridinbasen denaturirt, die sich theils im Steinkohlentheer, theils im sogenannten animalischen Theer, welcher beim Verkohlen von Knochen zu Spodium abfällt, vorfinden.

Der Holzgeist kann im rohen Zustande auch als Brennmaterial für Heizlampen und als Lösungsmittel bei der Herstellung von Firnissen verwendet werden. Der zur Erzeugung von Tilchlerpolitur benützte muß bereits etwas reiner sein.

Will man Aceton und Methylalkohol trennen, so löst man in rohem Holzgeiste so viel wasserfreies Chlorcalcium auf, als er aufzunehmen vermag und destillirt aus dem Wasserbade ab. Da der Alkohol mit dem Chlorcalcium eine unterhalb 100° nicht zersetzbare, nicht flüchtige Verbindung eingeht, das Aceton hingegen nicht, so geht nur dieses über. Zur absoluten Reinigung wird das Aceton in die Natriumbisulfitverbindung übergeführt, diese umkrystallisirt und schließlich vermittelst Soda daraus das reine Aceton abgeschieden. In diesem Zustande, allenfalls noch von beigemengtem Wasser befreit, siedet es bei 56°, besitzt einen starken, nicht unangenehmen Geruch, ist vollkommen farblos und mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar.

Die oben erwähnte Chlorcalciumverbindung des Methylalkohols dient zur Darstellung des reinen CH_3OH. Sie wird zu diesem Behufe mit trockenem Aether extrahirt, welcher bloß die Verunreinigungen aufnimmt, von Aether vollkommen befreit und in einem Destillirapparate über 100° C. erhitzt. Sie zerfällt dabei in Methylalkohol, welcher überdestillirt, und in Chlorcalcium, welches zurückbleibt.

Außer zu den bereits genannten Zwecken wird der Methylalkohol zur Darstellung von Methyläther, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!O$ und von Methylchlorid, CH_3Cl, gebraucht. Der Methyläther, ein farbloses Gas, kann durch relativ geringen Druck verflüssigt werden und bindet in flüssigem Zustande bei seiner Verdunstung so viel Wärme, daß er wie das verflüssigte Ammoniak als Kälteerzeugungsmittel verwendet werden kann. Demselben Zwecke dient das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige, süßlich-ätherisch riechende Chlormethyl.

Viel wichtiger jedoch ist die Verwendung dieser Verbindung in die Fabrikation gewisser Theerfarbstoffe.

Kohlenwasserstoffe vegetabilischen Ursprungs und deren natürliche Begleiter (ätherische Oele, Riechstoffe, Kautschuk und Harze).

Die meisten Pflanzen enthalten vorwiegend in den Blüthen, doch auch in anderen Theilen flüchtige, stark riechende Substanzen, die man, wenn sie flüssig und mit Wasser nicht mischbar sind, als ätherische Oele bezeichnet. Dieselben sind in Form von Tröpfchen in den Pflanzenzellen eingeschlossen und können denselben entweder durch Pressen entzogen werden — Citronen-, Bergamott-, Pomeranzen- und Apfelsinen-Oel — oder durch Destillation mit directem Wasserdampf *) — Camillen-, Pfefferminz-, Lavendel-, Nelken-, Kümmel-, Zimmt-, Rosmarin-, Anis-Oel — oder endlich durch Extraction vermittelst passender Lösungsmittel, durch fette Oele, geschmolzenes Paraffin, Petroleumäther, verflüssigtes Chlormethyl. Auf die letztgenannte Art entzieht man z. B. dem Jasmin, den Veilchen und Hyacinthen ihre riechenden Bestandtheile. Oft scheiden die Pflanzen, sei es freiwillig, sei es nach Anbringung von Schnitten in der Rinde, Materien aus, welche ätherische Oele enthalten. Dies ist mehr oder weniger bei den Nadelhölzern der Fall, deren halbflüssige klebrige Ausscheidung der Terpentin bei der Destillation sich in einen flüchtigen und einen nichtflüchtigen Antheil spaltet, jener unter dem Namen Terpentinöl, dieser unter dem Namen Colophonium oder Pech bekannt.

Das Terpentinöl verschiedenen Ursprungs, das französische, aus dem Bordeauxterpentin gewonnen, das englische, der im Süden der Vereinigten Staaten vorkommenden Fichtenart Pinus taeda und der australischen Fichte entstammend, das deutsche Terpentinöl aus dem Terpentin von Pinus sylvestris, Pinus nigra, Pinus rotundata, Pinus abies, das venetianische Terpentinöl aus Larix europaea, zeigt verschiedene Zusammensetzung, die sich hauptsächlich durch den Geruch, durch den verschiedenen Grad der Flüchtigkeit sowie durch das verschiedene specifische Gewicht kundgibt. Aber auch Terpentinöl derselben Provenienz besteht fast niemals aus einer einzigen Verbindung, sondern aus einem Gemenge mehrerer Kohlenwasserstoffe von der empirischen Zusammensetzung $C_5 H_8$. Die Molecularformel dieser Kohlenwasserstoffe ist in weitaus den meisten Fällen $C_{10} H_{16}$. Man bezeichnet sie mit dem Gattungsnamen Terpene. Sie finden sich nicht bloß im Terpentinöl sondern auch in vielen anderen ätherischen Oelen, meist begleitet von sauerstoffhältigen Verbindungen, die ihnen chemisch sehr nahe stehen, so vom Cineol, $C_{10} H_{18} O$, in Oleum

*) Unter »directem Dampf« versteht man eine Destillationsanordnung, bei welcher das zu destillirende Material mit dem Dampf in unmittelbare Berührung kommt, während bei indirectem Dampfe dieser bloß dazu dient, das Destillationsobject durch Vermittelung der Metallwand der Blase oder der Dampfschlange, also indirect zu erhitzen.

cinae, dem gleich zusammengesetzten Geraniol im Geraniumöl, dem Menthol $C_{10}H_{20}O$ im Pfefferminzöle, dem Matricaria-Kampher, $C_{10}H_{16}O$, dem Absinthol, Myristicol u. a. m. Mitunter sind es gerade diese sauerstoffhältigen Bestandtheile, die man wohl auch gemeinsam als Kampherarten zu bezeichnen pflegt, weil sie eine dem gewöhnlichen Kampher, $C_{10}H_{16}O$, gleiche oder ähnliche Zusammensetzung besitzen, die den betreffenden ätherischen Oelen ihren charakteristischen Geruch verleihen. So ist der eigentlich riechende Bestandtheil des Rosenöls nach der Formel $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzt. Indes besitzen nicht alle von Pflanzen erzeugten Kohlenwasserstoffe den Charakter der ätherischen Oele. Der Kautschuk, die Guttapercha und die Balata, aus den Milchsäften verschiedener tropischer Wolfsmilch- und Feigenarten gewonnen, können uns als Repräsentanten dieser anderen Gattung von pflanzlichen Kohlenwasserstoffen dienen. Wiewohl in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften von den Terpenen sehr verschieden, müssen sie doch als ihnen nahe stehend angesehen werden. Sie besitzen nicht bloß dieselbe empirische Zusammensetzung, sondern können auch durch trockene Destillation zum Theile in die gewöhnlichen Terpene übergeführt werden. Man betrachtet sie als Polyterpene $(C_{10}H_{16})_x$. Ihre Molecularformel ist, da sie weder unzersetzt flüchtig noch in passenden Lösungsmitteln löslich sind, unbekannt. Die Kohlenwasserstoffe der Kautschukgruppe zeichnen sich gegenüber den eigentlichen Terpenen durch einen relativ hohen Grad von Beständigkeit aus. Sie verändern sich an der Luft nicht oder nur wenig, während die Terpene schon durch den Luftsauerstoff, namentlich im Sonnenlichte zu harzartigen Substanzen oxydirt werden.

Die Harze treten uns in der Natur als Begleiter der ätherischen Oele, oder auch selbständig entgegen. Man theilt sie nach ihrer Consistenz in Weichharze oder Balsame und Hartharze ein. Die Weichharze, z. B. Terpentin, Perubalsam, Copaivabalsam, Tolubalsam, Mekkabalsam u. a. m., sind Gemenge von ätherischem Oel und Harzen. In den Hartharzen, Kopal, Dammarharz, Mastix, Schellack, Sandarak, Drachenblut, Benzoë u. s. w. fehlen die ätherischen Oele ganz. Die eigentlichen Harze sind im Wasser vollkommen unlöslich. Sie werden, soweit sie sich nicht freiwillig oder infolge von Einschnitten ausscheiden, den Pflanzentheilen durch starken Alkohol entzogen und aus der alkoholischen Lösung entweder durch Abdestilliren des Lösungsmittels oder durch Ausfällen mit Wasser gewonnen. Eine andere Art von Harzen, die Schleimharze, zu denen unter anderen der Teufelsdreck und Gummigutt gehören, sind im Wasser theilweise löslich und bilden damit eine trübe milchige Flüssigkeit von ähnlicher Beschaffenheit wie der Milchsaft ihrer Mutterpflanzen, aus welchem sie durch Verdunstung gewonnen werden.

Die Verwendung aller dieser Stoffe ist in weiteren Kreisen bekannt. Die ätherischen Oele und die riechenden Extracte, in welchen sie enthalten sind, verwendet man in der Parfümerie, zur Herstellung wohlriechender

Seifen, Liqueure und Canditen, die Harze theils zur Bereitung der Lacke, Firnisse, des Siegellacks, der Harzkitte, theils als Medicamente. Auf der Verarbeitung des Kautschuks und der Guttapercha beruht ein wichtiger Industriezweig, mit dem wir uns noch beschäftigen werden.

Ueber die chemische Natur der Terpene haben erst neuere Untersuchungen zwar nicht vollständigen, aber doch weitgehenderen Aufschluß gegeben. Man hat schon früher gewußt, daß die Terpene den aromatischen Kohlenwasserstoffen nahe stehen. Da sich durch Entziehung von zwei Wasserstoffatomen aus demselben Cymol (p = Methylpropylbenzol) gewinnen läßt, und sie im Einklange mit dieser Umwandlung durch Salpetersäure zu Terephtalsäure oxydirt werden, hat man sie als Abkömmlinge eines zweifach hydrirten Benzols angesehen. Die neueren Untersuchungen haben gezeigt, daß sich alle in der Natur vorfindlichen oder künstlich darstellbar, scheinbar sehr zahlreichen Terpene auf etwa sieben bis zehn isomere Verbindungen $C_{10}H_{16}$ zurückführen lassen, die in den entsprechendeu Naturproducten in den verschiedensten Combinationen und Mengenverhältnissen gemischt vorkommen. Diese Terpene zerfallen in drei Gruppen:

1. In solche, die bloß ein Molecül Halogenwasserstoff additionell aufzunehmen vermögen: Pinen, Kamphen.

2. In solche welche additionelle Verbindung mit zwei Molecülen Halogenwasserstoff eingehen: Dipenten, Sylvestren, Terpinolen.

3. Solche, welche salpetrige Säuren addiren: Terpinen, Phellandren.

Viele Terpene gehören zu den circumpolarisirenden oder optisch activen Substanzen,*) d. h. sie lenken die Polarisationsebene des polarisirten Lichtes bei seinem Durchgange durch dieselben nach rechts oder nach links ab. Wie bei vielen anderen optisch activen Verbindungen kommen auch von circumpolarisirenden Terpenen jedesmal drei Modificationen vor, von denen zwei in gleich dicker Schichte und in gleicher Menge eine gleich große aber entgegengesetzte Drehung der Polarisationsebene bewirken, während die dritte scheinbar optisch inactiv ist, in Wirklichkeit aber aus gleichen Mengen der beiden anderen Modificationen bestehen, die sich in ihrer Wirkung gegenseitig compensiren. Die optisch entgegengesetzt activen Körper sind in den inactiven Substanzen entweder gemengt oder wirklich zu einem dritten Körper verbunden vorhanden und können in einigen Fällen wieder von einander getrennt werden. So gibt es ein Rechts- oder + Kamphen und ein Links- oder — Kamphen, ein + und ein — Phellandren, ein rechts- und ein links-drehendes Limonen, welch letztere sich mit einander zum inactiven Dipenten verbinden.

---

*) Siehe Physik, Polarisation des Lichtes.

Uebersicht der Terpene.

Name	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Vorkommen, Bildungsweise
Pinen	flüssig	160°	Hauptbestandtheil der deutschen Terpentin-, Wachholderbeer-, Eucalyptus- und Salbei-Oels, neben viel Sylvestren und Dipenten im schwedischen und russischen Terpentinöl.
Kamphen	49	161°	aus Pinenchlorhydrat $C_{10}H_{16}.HCl$ durch KOH.
+ Limonen	flüssig	175°	Hauptbestandtheil des Pomeranzenschalenöls, des Dill-, Kümmel-, Erigeron-Oels, neben Pinen und im Citronenöle.
— Limonen	»	175°	Neben Linkspinen im Fichtennadelöl.
inactives Limonen oder Dipenten	»	175°	im Oleum cinae.
+ Sylvestren	»	176°	Hauptbestandtheil des russischen und schwedischen Terpentinöls.
Terpinolen	»	185° —	durch Isomerisation aus Dipenten zu erhalten.
Terpinen	flüssig	180°	neben Terpinolen aus Dipenten.
+ Phellandren	»	170°	im Wasserfenchel (Phellandrium).
—Phellandren	»	170°	in Eucalyptus amygdalina.

Die Terpene sind bis jetzt noch nicht synthetisch dargestellt worden. Man ist zu ihrer Gewinnung bloß auf die Pflanzen angewiesen, in denen sie vorkommen. Hingegen sind von jenen riechenden Bestandtheilen der natürlichen ätherischen Oele, die Sauerstoff enthalten, nicht wenige auf synthetischem Wege erhalten worden. So das Wintergrünöl oder Veronikaöl, Salicylsäuremethylester, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOCH_3 \end{matrix}$, das man durch Esterificirung von Salicylsäure mit Methylalkohol gewinnt, ferner das Bittermandelöl oder Benzaldehyd, C_6H_5CHO, das Senföl oder Allylsulfocyanid, C_3H_5CNS, Vanillin, $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ -OH \\ \diagdown CHO \end{matrix}$, das riechende Princip der Vanille, das im Waldmeister und den Tonkabohnen enthaltene Cumarin u. a. m.

Das Bittermandelöl und das Senföl sind nicht als solche in den Pflanzen enthalten, sondern in Form leicht zersetzlicher, complicirter Verbindungen, welche erst während der Destillation der Pflanzentheile mit Wasser in die genannten Oele und andere Verbinduugen zerfallen. Die Muttersubstanz des Bittermandelöls ist das Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$, eine krystallinische nicht flüchtige, daher auch nicht riechende Verbindung, die außer in den bitteren Mandeln in den Kirschlorbeerblättern, in den Kernen der Pfirsiche, Kirschen und ähnlicher Pflanzengattungen vorkommt. Unter Aufnahme der Elemente des Wassers zerfällt sie sehr leicht in Benzaldehyd, Traubenzucker und Blausäure:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = \underset{\text{Bittermandelöl}}{C_6H_5CHO} + HCN + \underset{\text{Traubenzucker}}{2C_6H_{12}O_6}.$$

Die Wasseraufnahme kann durch Erhitzen oder auch längeres Stehenlassen in der Kälte mit verdünnten Säuren bewirkt werden. Sie wird jedoch auch durch einen Stoff herbeigeführt, welcher in den genannten Pflanzen selbst enthalten ist und mit dem Amygdalin erst in directe Berührung kommt, wenn man die Pflanzentheile zerquetscht oder zerstoßen mit Wasser zusammenbringt. Es ist dies das Emulsin, eine eiweißartige Substanz, von welcher sehr geringe Mengen hinreichen, um unbegrenzte Massen von Amygdalin zu zersetzen. Man nennt solche Substanzen, welche, ohne scheinbar selbst verändert zu werden, beliebig viel von gewissen Verbindungen chemisch umzuwandeln vermögen, »Fermente« *) und im Gegensatze zu den mikroskopischen Pilzarten, denen ein ähnliches Vermögen zukommt, nichtorganisirte Fermente. Ein ähnliches nichtorganisirtes Ferment, das Myrosin, findet sich neben dem myronsauren Kalium im schwarzen Senfsamen und vermag dieses in Senföl, Traubenzucker und saures Kaliumsulfat zu zerlegen.

---

*) Gährungserreger. Pflanzenstoffe, welche durch Fermente oder verdünnte Säuren in Zuckerarten und gleichzeitig in andere Verbindungen zerlegt werden, nennt man im allgemeinen Glucoside.

$$C_{10}H_{18}O_{10}NS_2K = C_3H_5CNS + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4.$$

Myronsaures Kalium — Allylsenföl

Das Bittermandelöl und das Senföl werden, das erstere in großen Mengen, auch künstlich dargestellt. Den Benzaldehyd gewinnt man aus Toluol, das, in Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$, übergeführt, unter der Einwirkung kochender Bleinitratlösung Benzaldehyd liefert:

$$C_6H_5CH_3 + Cl_2 = C_6H_5CH_2Cl + HCl$$
$$2\,C_6H_5CH_2Cl + Pb(NO_3)_2 = 2\,C_6H_5CHO + PbCl_2 + N_2O_3 + H_2O.$$

Das Senföl entsteht durch Erhitzen von Allyljodid mit Schwefelcyankalium: $C_3H_5J + KCNS = C_3H_5.CNS + KJ$.

An die künstliche Darstellung dieser Stoffe schließt sich naturgemäß die Herstellung von Riechstoffen, welche zwar den in der Natur vorkommenden im Geruche gleich oder ähnlich sind, ohne jedoch mit ihnen identisch zu sein. So wird das bereits erwähnte Nitrobenzol, $C_6H_5.NO_2$ unter dem Namen Essence de Mirbane oder Mirbanöl als Ersatz des Bittermandelöls zum Parfümiren von Seifen verwendet. Da es jedoch giftig ist, ist der Zusatz dieses Bittermandelölsurrogates zu Nahrungs- und Genußmitteln, etwa zu Liqueuren, verwerflich. Als Birnöl wird Essigsäureamylester, als Aepfelöl Valeriansäureamylester, als Ananasöl Buttersäureamylester, als Quittenöl, Pelargonsäureäthylester $C_9H_{17}O_2C_2H_5$, als Maulbeeressenz Suberinsäurediäthylester, $C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$, als Niobeessenz Benzoësäuremethylester verwendet.

Die Parfümerie beschäftigt sich mit der Gewinnung von riechenden Wässern, die aus einer Auflösung verschiedener ätherischen Oele in sehr reinem fuselfreien Alkohol bestehen, mit der Darstellung von Duftextracten, riechenden Pomaden, Seifen u. dgl. Früher wurden die Parfüms durch Auflösen der ätherischen Oele im Alkohol und Abdestilliren derselben erzeugt. Dieses Verfahren ist nicht ganz zweckmäßig, da hierbei der größte Theil der zugesetzten Oele, indem sie weniger flüchtig sind als der Alkohol, im Rückstande verbleibt. Man umgeht daher jetzt die Destillation und läßt die alkoholische Lösung der Riechstoffe bloß längere Zeit lagern. Es wird behauptet, daß der Geruch sich dadurch verbessere.

Da die Gewinnung der ätherischen Oele auf gewöhnliche Art eine Wasserdampfdestillation und demzufolge Erhitzung und theilweise Zersetzung der Pflanzentheile und der in ihnen enthaltenen außerordentlich leicht veränderlichen Riechstoffe voraussetzt, so ist es nicht zu verwundern, wenn verfeinerter Geruchsinn das Aroma der frischen Pflanzen dem der ätherischen Oele, das man aus ihnen gewinnt, vorzieht. Man hat daher nach Verfahrungsarten gesucht, die duftenden Substanzen in einer die Anwendung von Hitze ausschließenden, schonenden Weise zu isoliren. Eine dieser Methoden besteht entweder in der Extraction

des Materials mit sehr leicht flüchtigen, indifferenten Lösungsmitteln, welche von den aufgenommenen Riechstoffen, eben infolge ihrer großen Flüchtigkeit durch eine bei niedriger Temperatur stattfindende Destillation getrennt werden können. Als derartige Lösungsmittel empfiehlt sich sehr flüchtiger Petroleumäther, noch besser aber das Chlormethyl. Ein anderes Verfahren besteht in der Extraction der Pflanzentheile mit lauwarmem geschmolzenen Fett oder noch besser Vaselin. Beim nachherigen Schütteln mit Alkohol gehen die Riechstoffe an diesen über. Die allerfeinsten Parfüms werden durch enfleurage hergestellt, indem man Blüthen mit Fett schichtet und in der Kälte stehen läßt. Das mit dem Wohlgeruche beladene Fett wird dann mit Alkohol extrahirt. So wird in Nizza und Cannes Reseda-, Veilchen- und Tuberosen-Bouquet fabricirt.

Als Beispiele für die Zusammensetzung von Parfüms seien im Folgenden zwei der gebräuchlicheren Recepte mitgetheilt:

Eau de mille fleurs.

60	Gramm	Perubalsam,
120	»	Bergamotteöl,
30	»	Nelkenöl,
50	»	Neroliöl (aus Orangenblüthen),
15	»	Thymianöl,

zusammen in 9 Liter Alkohol gelöst und mit 4 Liter Orangenblüthenwasser und 120 Gramm Moschustinctur versetzt. Die letztere wird durch Ausziehen von 15 Gramm Zibeth und 75 Gramm Moschus mit 2 Liter Alkohol erhalten. An Stelle des natürlichen Moschus, welcher das Secret aus gewissen Drüsen des Moschusthieres ist, wird seit Kurzem ein Kunstproduct, Dinitroisobutyltoluol, verwendet, das sich indes für feinere Extraits und Parfümerien noch nicht ganz eignet.

Aqua di Felsina:

32	Gramm	Orangenschalenöl,
32	»	Bergamotteöl,
32	»	Citronenöl,
32	»	Essence de lumettes,
16	»	» » Petit grains,
16	»	» » Zedro,
16	»	» » Zedrat,
16	»	» » Portugal,
8	»	Neroliöl,
4	»	Rosmarinöl

werden in 6 Litern Alkohol bei 50° C. gelöst.

Der **Kautschuk** (das elastische Gummi, Federharz) wird aus dem Milchsafte vieler Pflanzen, welche zu den Euphorbiaceen, Artocarpeen und

Apocyneen gehören, gewonnen. Es sind dies die Species: Ficus elastica und indica, Artcarpus integrifolia, Siphonia elastica (Fig. 219), Urceola elastica und Vahea gummifera. Der größte Theil des im Handel befindlichen Kautschuks stammt aus Südamerika, wo man ihn namentlich am Amazonenstrome aus der dort heimischen Syphonia elastica gewinnt, indem man in die Rinde der Bäume Einschnitte macht und den austretenden Milchsaft in kleinen Thongefäßen sammelt, die dann in größere Behälter entleert werden. Durch wiederholtes Aufstreichen auf mit Thon überzogenen Keulen oder spatelförmige Hölzer, und jedesmaliges Eintrocknenlassen der aufgetragenen Schichte über rauchendem Feuer, seitliches Auf-

Fig. 219.



schneiden des so gewonnenen Kautschuküberzuges und Herausziehen des Holzes, wird der Kautschuk in die handelsübliche Form gebracht. Die beste Sorte davon ist als Paragummi, eine minder gute als Negrohead (Negerkopf) bekannt. Aus der brasilianischen Provinz Ceara kommt die Sorte Ceara Scrops in den Handel, bestehend in an den Bäumen eingetrockneten Kautschukmassen. In Nicaragua wird der Milchsaft mit Wasser verdünnt, der sich ausscheidende Kautschuk getrocknet und gepreßt. Aehnlich wird er in Afrika (Assam, Madagascar, Landolfia) gewonnen.

Der reine Kautschuk ist durchsichtig, in dicker Schichte etwas gelblich, in dünner farblos. Er verliert seine Elasticität vorübergehend bei niedriger Temperatur und läßt sich dann, ohne spröde zu sein, nur schwer biegen. Durch heißes Wasser und Wasserdampf wird er ohne sonstige Veränderung erweicht. In stark ausgedehntem Zustande in kaltes Wasser getaucht,

verliert er seine Elasticität, erlangt sie aber in 45° warmem Wasser wieder. Durch verdünnte Säuren und Alkalien wird er nicht angegriffen, durch Chlor, Brom, Jod allmählich hart, indem diese Halogene aufgenommen werden, durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure rasch zerstört. Das specifische Gewicht beträgt 0·925. Beim Erhitzen auf ungefähr 200° schmilzt er zu einer schmierigen, an der Luft erst nach längerer Zeit wieder fest werdenden Masse, und liefert bei der trockenen Destillation ein aus Kohlenwasserstoffen der Formel C_5H_8, $C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{24}$, bestehendes Oel, das Kautschuköl, das sich besonders als Auflösungsmittel für Kautschuk eignet. Er ist leicht entzündlich und brennt mit rußender Flamme. Als Lösungsmittel werden in den Kautschukwaarenfabriken die flüchtigsten Antheile des Steinkohlentheers (Auflösungsnaphtha), Petroleumbenzin, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl verwendet. Der Schwefelkohlenstoff, das beste Lösungsmittel, das auch am leichtesten verdunstet und den Kautschuk unverändert und geruchlos hinterläßt, verliert sein Auflösungsvermögen nach Zusatz von Alkohol. In alkoholhältigem CS_2 quillt der Kautschuk bloß zu einer weichen Masse auf, die sich zum weiteren Verarbeiten, namentlich zum Vulcanisiren gut eignet.

Unter vulcanisirtem Kautschuk versteht man solchen, der durch Zusammenkneten mit festem oder durch Behandlung mit geschmolzenem oder gelöstem Schwefel, je nach der Menge von S, die er dabei aufnimmt, mehr oder weniger verändert worden ist. Schwach vulcanisirter Kautschuk unterscheidet sich von dem natürlichen hauptsächlich durch seine auch in der Kälte nicht verschwindende Elasticität, durch geringere Veränderlichkeit an der Luft und durch Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Stark vulcanisirter oder hornisirter Kautschuk, Hartgummi, Ebonit, enthält mehr Schwefel, ist schwarz, hart, sehr politurfähig und ziemlich elastisch.

Das Vulcanisiren des Kautschuks wurde zu Beginn der vierziger Jahre erfunden. Man ließ Kautschukplatten 10 bis 15 Minuten bei 129° mit geschmolzenem Schwefel in Berührung, wobei sich sein Gewicht um circa 15 Procent vermehrt, knetete ihn zwischen Walzen und erhitzte ihn schließlich auf 150°. Jetzt bedient man sich der von Parkes 1846 eingeführten Mischung von Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel SCl_2, in welche der Kautschuk eingetaucht wird; SCl_2 gibt dabei Schwefel an den Kautschuk ab. Man pflegt wohl auch Schwefel und Kautschuk vermittelst mit Dampf geheizter Walzen durchzukneten, oder endlich dem Kautschuk fünffach Schwefelantimon beizumengen, das ihn gleichzeitig vulcanisirt und roth färbt. Theils um die Eigenschaften des Kautschuks zu modificiren, namentlich aber, um die Kautschukfabrikate billiger zu machen, werden demselben fremde Substanzen zugesetzt. So wird Ebonit durch Zusatz von Guttapercha und Schellack elastischer, beziehungsweise härter. Als bloße Beschwerungsmittel werden verwendet: Kreide, Schwerspathpulver, Baryt-

weiß, Gyps, Magnesia u. s. w. Davon sind oft bis zu 80 Procent im Kautschuk enthalten.

Man verwendet nichtvulcanisirten Kautschuk als Radirgummi, zur Herstellung von Bändern, Platten, Fäden, Röhren, zur Fabrikation elastischer Gewebe und wasserdichter Zeuge, schwach vulcanisirten Kautschuks oder Weichgummis zu wasserdichten Gefäßen, Buchdruckerwalzen, Gas- und Wasserschläuchen, Puffern an Eisenbahnwaggons, Wagenfedern; mit Korkabfällen gemengt, unter dem Namen Camputlicon als Fußbodenbelag u. s. w. Der schwarze oder braunschwarze, hornisirte Kautschuk dient als Ersatz für Horn

Fig. 220.



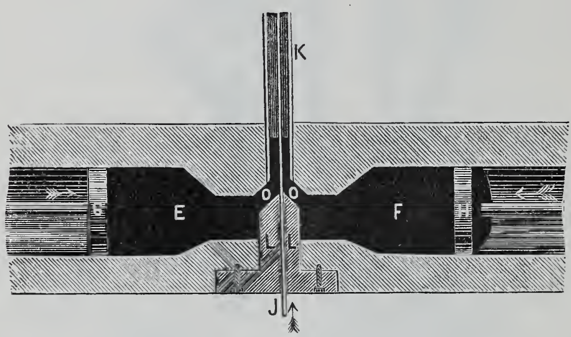
und Fischbein, bei der Erzeugung von Kämmen, Schirm- und Stockgriffen, Röhren, Flöten und anderen Blasinstrumenten, künstlichen Gebissen u. s. w.

Alle Versuche, den theueren natürlichen Kautschuk durch irgend ein wohlfeileres Kunstproduct zu ersetzen, haben bisher keinen oder nur theilweisen Erfolg aufzuweisen gehabt. Eines dieser Kautschuksurrogate besteht aus einem Gemenge von Baumwollsamenöl, Kohlentheer und Schwefel, welches mehrere Stunden auf 100° gehalten wird.

Die Guttapercha ist der in den Handel kommende eingetrocknete Milchsaft der Isonandra gutta (Fig. 220). Sie besteht der Hauptsache nach aus einem Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$, ist in reinem Zustande weich, biegsam, zähe, wenig elastisch, über 50° weich und klebend, bei 100° halbflüssig, knetbar, in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, sowie in

heißem Terpentinöl leicht löslich. Die rohe käufliche Guttapercha ist gewöhnlich graugelb, röthlich marmorirt und besteht aus übereinanderliegenden Schichten, die sich fettig anfühlen; sie besitzt einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch und eine Dichte = 0·966. Gegen Schwefel verhält sich die Guttapercha ganz wie Kautschuk, indem sie sich vulcanisiren, d. h. in der Hitze mit demselben verbinden läßt. Sie hat mannigfache Anwendung gefunden; besonders wichtig ist die Verwendung desselben zum isolirenden Ueberzug für Telegraphendrähte. Die unterirdischen und submarinen Kabel sind erst durch Umhüllung mit Guttapercha möglich geworden, und zwar war es Werner Siemens, der geniale Begründer des Etablissements Siemens und Halske, der zuerst die Verwendung jenes Stoffes zu gedachtem Zwecke vorschlug und auch die entsprechenden Methoden und Maschinen angab, um die Drähte mit Guttapercha zu umhüllen. Wir

Fig. 221.



geben in Figur 221 die Durchschnittszeichnung eines solchen Apparates. Der hohle Cylinder ist bei E und F für die Aufnahme der weichen Guttapercha bestimmt, welche von rechts und links mit Hilfe der beiden Stempel G und H zusammengepreßt werden kann. In der Mitte, ungefähr zwischen den beiden Stempeln, ist die Wandung des Cylinders durchbohrt, und zwar so, daß der untere Theil der Durchbohrung gerade von dem hindurchgeführten Leitungsdrahte J ausgefüllt wird, während der obere etwas weiter ist und bei Anwendung eines entsprechenden Druckes auf die beiden Kolben eine Quantität Guttapercha aus dem Inneren durch o o herausquetscht, die den hindurchpassirenden Draht mit einer fest angepreßten Hülle umgibt, deren Stärke durch die innere Weite des Rohres K bestimmt wird.

Unter dem Namen Harze versteht man eine Reihe von Naturproducten, die, meist mit den ätherischen Oelen zusammen vorkommend, amorph sind, sich in Alkohol, Aether, Terpentinöl lösen und nach dem Verdunsten dieser Lösungsmittel in Form eines durchsichtigen, allmählich erhärtenden Ueberzuges zurückbleiben. Oft besitzen sie den Charakter von Säuren und

lösen sich dann in Carbonaten und Hydroxyden der Alkalimetalle, sowie in Ammoniak zu den entsprechenden Salzen, die als Harzseifen bezeichnet zu werden pflegen. Dies ist beispielsweise der Fall beim Kolophonium, dessen Hauptbestandtheil die Abietinsäure in Form ihres Anhydrides $C_{44} H_{64} O_5$ ist, und beim Schellack. Die meisten Harze sind, wie sie in der Natur vorkommen, unzweifelhaft Gemenge verschiedener Verbindungen meist unbekannter Natur. Man verwendet die Harze zur Darstellung von Firnissen, von Siegellack und von Harzkitten.

Die wichtigsten Hartharze sind: Das Dammarharz von der Dammarfichte aus Ostindien, in großen, farblosen, spröden Stücken in den Handel kommend; der Mastix von dem in Kleinasien heimischen Mastixbaume in rundlichen Körnern oder größeren Stücken, blaßgelber bis brauner Farbe, hart, spröde, schwach balsamisch riechend und schmeckend, außer zu Firnissen als Räucherpulver und Zahnkitt verwendet; Sandarak, aus dem Nordosten Afrikas in kleinen gelblichweißen Stücken zu uns gelangend, spröde, leicht schmelzbar, in alkoholischer Lösung als Firniß gebraucht; Kopal, als weicher und harter Kopal vorkommend, der erstere leicht in kaltem Alkohol und Terpentinöl, der letztere nur unter Anwendung von Hitze in denselben Flüssigkeiten löslich; Elemi, aus Brasilien und Westindien in blaßgelben, spröden Klumpen in den Verkehr gelangend, wesentlich aus dem krystallisirbaren Amyrin, $C_{25} H_{42} O$, bestehend; Schellack, der Hauptbestandtheil des aus Ostindien stammenden Gummilackes oder Stocklackes, der sich auf verschiedenen Pflanzen als Ueberzug der durch die Lackschildlaus verwundeten jungen Zweige bildet und außer dem Harze noch einen rothen Farbstoff enthält; Schellack ist weiß, spröde und vorzüglich zu Weingeistfirnissen, zur Siegellackfabrikation und zu Kitten geeignet; das Guajakharz vom Guajakbaume auf den Antillen und in Venezuela, ist gelbbraun und bildet, in Alkohol gelöst, Guiajaktinctur, eine Flüssigkeit, welche durch Ozon blaugefärbt und daher zur Entdeckung des activen Sauerstoffs verwendet wird. Sein Hauptbestandtheil ist die Guajakharzsäure, $C_{20} H_{26} O_4$, neben Guajakonsäure, $C_{18} H_{20} O_5$; es liefert bei der trockenen Destillation Guajol oder Tiglinaldehyd, $C_5 H_8 O$, Guajakol oder Brenzkatechinmonomethyläther, $C_6 H_4 (OH) (OCH_3)$, und sein Homologes, das Kreosol, neben anderen bisher noch nicht genau untersuchten Körpern; Benzoë, ein sprödes, angenehm riechendes, balsamisch schmeckendes Harz, aus Styrax benzoë in Ostindien und auf den Sundainseln, gelblich bis bräunlich, leicht löslich in Alkohol und Schwefelsäure, enthält neben 18 bis 20 Procent Benzoësäure, die man durch Sublimation daraus gewinnen kann, mehrere von einander verschiedene Harze, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Ammoniak und Kaliumcarbonat von einander getrennt werden können; man unterscheidet im Handel siamesische Mandelbenzoë und Penang- oder Sumatrabenzoë und die aus ersterer ausgesuchten mandelförmigen Stücke, als »Benzoë in lacrimis«. Die Sumatrabenzoë enthält außer Benzoësäure und Harzen, Zimmt-

säure, $C_6H_5 . CH = CH . COOH$, oft sogar in vorwiegender Menge. Das Benzoëharz wird medicinisch und kosmetisch, sowie als Räuchermittel verwendet. Das schon genannte Kolophonium, welches als Rückstand verbleibt, wenn man den aus verschiedenen Coniferen stammenden Terpentin behufs Gewinnung des Terpentinöles bei nicht zu hoher Temperatur destillirt, wird theils als solches zur Herstellung der zum Leimen des Papiers benützten Aluminiumharzseife (vegetabilischen Leimes) verwendet, theils dient es zur Gewinnung der Harzessenz und des Harzöles. Die erstere ist das unterhalb 360°, das letztere das oberhalb dieser Temperatur übergehende Product der trockenen Destillation des Kolophoniums. In der Harzessenz finden sich neben einer Anzahl von Kohlenwasserstoffen aus der Reihe der Paraffine, der Acetylene und Terpene mehrere Fettsäuren. Das Harzöl enthält, durch Natronlauge von phenolartigen und sauren Körpern befreit, nur Kohlenwasserstoffe.

Von den Weichharzen oder Balsamen seien die nachfolgenden herausgegriffen: Copaïvabalsam aus Brasilien, kommt in zwei Sorten in den Handel; davon ist der Parabalsam der bessere, der Maracaibabalsam der geringere, enthält außer einem ätherischen Oele, dem Copaïvaöl, Harze und die Copaïvasäure, $C_{20}H_{30}O_2$. Er wird in der Medicin, zur Anfertigung von Firnissen und zur Herstellung von Pauspapier verwendet. Der aromatisch riechende Mekkabalsam wird in Arabien aus einem strauchartigen Gewächse gewonnen. Er ist gelbroth, dicklich und enthält 10 Procent ätherisches Oel. Perubalsam, von Myrospermum peruiferum, wird in Bolivien gewonnen; man macht in den Stamm tiefe Einschnitte, steckt in dieselben baumwollene Lappen, zündet um den Baum auf kurze Zeit Feuer an, um das Hervordringen des Balsams zu befördern, zieht nach einigen Tagen die mit Balsam getränkten Lappen wieder heraus, erhitzt sie in einem Kessel, entfernt die Lappen, welche man wieder in frische Einschnitte des Stammes steckt, überläßt den Balsam einige Zeit der Ruhe und gießt ihn von den abgeschiedenen Unreinigkeiten ab. Er hat in Consistenz und Farbe Aehnlichkeit mit dem schwarzen Zuckersyrup, riecht vanilleartig, etwas scharf bitterlich, kratzend, sinkt in Wasser unter, reagirt sauer, löst sich vollständig in starkem Alkohol, theilweise in Aether und Oelen. Man gebraucht den Perubalsam als Parfüm, zu Pomaden, Tincturen, Siegellack, statt Vanille zu Chocolade, Liqueur 2c. Canadabalsam, von Abies balsamea in Nordamerika stammend, wird wegen seiner Farblosigkeit und Durchsichtigkeit von den Optikern zum Zusammenkitten von Prismen und Linsen, von den Mikroskopikern zum Einbetten von Dauerpräparaten verwendet. Zum Kitte ist er durch seine Fähigkeit, allmählich zu erhärten, gut geeignet. Tolubalsam, von Myrospermum toluiferum in Südamerika, ist frisch gelb, dicklich, wird nach und nach dunkler, fest, harzartig, riecht sehr angenehm. Man verwendet den Tolubalsam als Räuchermittel. Der flüssige Storax ist das Product eines in Kleinasien und Syrien wachsenden und wälderbildenden statt-

lichen Baumes (Liquidambar orientale). Der Balsam findet sich, wie Terpentin, in der inneren Rinde des Baumes. Die Drogue ist im frischen Zustande zähflüssig wie Terpentin, grau oder graugrünlich von Farbe, durch untergemischtes Wasser undurchsichtig, und wird mit dem Alter dicker und dunkler. Der Geruch ist stark und vanilleähnlich, der Geschmack gewürzhaft und brennend scharf. Er besteht aus Harz, Zimmtsäure, einem ätherischen Oele (Styrol) und einem neutralen, krystallinischen Körper.

Von den Schleimharzen seien die nachstehenden erwähnt: Das Ammoniakgummi, der eingetrocknete, freiwillig ausfließende Milchsaft von Dorema ammoniacum in Persien. Er wird ebenso wie der in dieselbe Classe gehörende Stinkasant oder Teufelsdreck, der durch Eintrocknen des Milchsaftes von Ferula Asa fötida in den Steppen zwischen dem Aralsee und dem persischen Meerbusen gewonnen wird, nur medicinisch verwendet. Der penetrante Geruch des rohen Stinkasants rührt von einem darin befindlichen schwefelhältigen ätherischen Oele her. Das Gummigutt aus dem eingetrockneten Milchsafte der in Siam, Ceylon, Singapore einheimischen Garicinia morella, dient neben seiner officinellen Verwendung als Farbstoff und zur Darstellung von Lacken.

An diese in noch lebenden Pflanzen vorkommenden Harzarten schließen sich einige aus vorweltlichen Pflanzen stammende sogenannte fossile Harze an. Die wichtigsten sind der natürliche Asphalt und der Bernstein.

Der Asphalt, Erdharz oder Judenpech, findet sich im todten Meere und in Südamerika, sowie auf Trinidad, wo er ganze Seen bildet, außerdem eingesprengt im Kalkstein vom Val de Travers bei Neuschatel, und im Seyssel-Departement Aisne. Er dient zur Darstellung von Lacken und Firnissen, als Aetzgrund in der Kupferstecherei, und zur Herstellung von Straßenpflaster und Fußböden. Der syrische Asphalt löst sich in Benzol und in Terpentinöl. Ueberzieht man mit dem so erhaltenen Firniß eine Glas- oder Metallplatte und projicirt auf dieselbe in der photographischen Kammer ein Bild, oder setzt sie in einem Copirrahmen unter einem Negativ der Wirkung des Sonnenlichtes aus, so werden bloß die vom Lichte getroffenen Stellen unlöslich, während die dunkel gebliebenen Partien ihre Löslichkeit beibehalten und mit Benzol oder Terpentinöl weggewaschen werden können. Man erhält auf diese Weise eine Reproduction des ursprünglichen Bildes. Auf der geschilderten Fähigkeit des Asphalts, unter der Einwirkung des Lichtes unlöslich zu werden, gründet sich ein photographisches Verfahren. Die näheren Bestandtheile des Asphalts, der unzweifelhaft ein Gemenge mehrerer Stoffe ist, sind nicht genügend bekannt.

Der Bernstein, einigen vorweltlichen Fichtenarten entstammend, findet sich besonders an der Ostseeküste in Preußen zwischen Pillau und Großhubnicken. Er wird zum kleineren Theile in der Nähe des Strandes gegraben, meist aber von der See auf den Sand geworfen. Er enthält Bernsteinsäure, $COOH . CH_2 . CH_2 . COOH$, zwei Harze, die sich durch ihre ver-

schiedene Löslichkeit in Alkohol trennen lassen, und als Hauptbestandtheil einen ganz unlöslichen Körper. Die Bernsteinabfälle und die geringeren Sorten dienen theils zur Darstellung von Bernsteinsäure durch Sublimation, theils zur Gewinnung des Bernsteinöles und des Bernsteinkolophons durch trockene Destillation. Das Bernsteinkolophon bildet mit Leinölfirniß und Terpentinöl den Bernsteinlack.

Die Gährungsgewerbe.

Es wurde bereits früher gelegentlich bemerkt, daß die großen Mengen Alkohol, die als Genußmittel und in den Gewerben consumirt werden, keineswegs nach den uns bereits bekannten allgemeinen Methoden dargestellt werden, sondern ihre Entstehung aus Zuckerarten der Vegetation der Hefe, einer mikroskopischen Pilzart, verdanken. Die Hefe (Sacharomyces cerevisae) ist eine Species jener zahlreichen und mannigfaltigen pflanzlichen Organismen, die man unter dem Namen geformte Fermente zusammenfaßt Sowie die ungeformten Fermente vermögen auch sie, indem sie unter günstigen Umständen in den betreffenden Lösungen vegetiren, große Mengen organischer Substanz chemisch zu verändern, indem sie dieselbe in ihren Körper aufnehmen und in Form der Umwandlungsproducte wieder ausscheiden. Solche, durch Pilzarten hervorgerufene chemische Processe, in deren letzte Einzelheiten man bisher noch nicht einzudringen vermochte, werden Gährungen genannt.

Man unterscheidet dreierlei Arten von geformten Fermenten: 1. die Schimmelpilze, 2. die Sproßpilze, zu denen eben die Hefe gehört, und 3. die Spaltpilze oder Schizomyceten.

Das Vegetationsorgan der Schimmelpilze (Mycelium) ist weißgegliedert oder ungegliedert, verzweigt, fadenförmig. Sie vermehren sich, indem diese Fäden in kurze Glieder zerfallen oder, indem vom aus dem Mycelium herauswachsenden Fruchtträger kleine Samenkörnchen (Sporen) losgelöst werden.

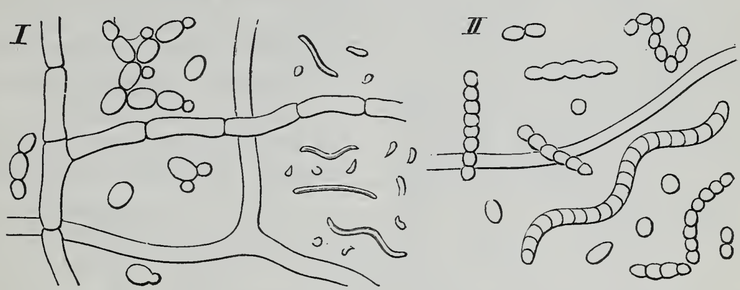
Die Sproßpilze bilden ovale oder kugelige Bläschen, mitunter zu ganzen, rosenkranzartigen oder baumförmig verzweigten Colonien vereinigt und sich durch die Abschnürung junger, aus der Oberfläche hervorsprossender Zellen, oder durch Tochterzellen, die sich im Innern der Mutterzelle bilden, vermehrend.

Die Spaltpilze bilden kurze rundliche Zellen entweder vereinzelt oder zu Stäbchen und Fäden, seltener zu kleinen Tafeln und Würfeln aneinandergereiht. Sie vermehren sich nur durch Spaltung, d. i. Quertheilung. Oft sind viele durch eine Gallertmasse (Zooglea) verbunden, oder sie bilden Schwärme. Die Spaltpilze sind durchwegs bedeutend kleiner als die Sproßpilze, sie haben höchstens einen Durchmesser von $^1/_{500}$ Millimeter, oft auch einen noch viel kleineren bis auf $^1/_{2000}$ Millimeter herab und noch darunter. Der Durchmesser der Sproßpilze variirt von $^1/_{200}$ bis $^1/_{100}$ Millimeter.

In Figur 222, I. sind Schimmel-, Sproß- und Spaltpilze nebeneinander dargestellt, in Figur 222, II. bloß Spaltpilze, aber stärker vergrößert.

Während die Sproßpilze die alkoholische Gährung der Zuckerarten hervorrufen, werden die von den Spaltpilzen bewirkten Zersetzungen im Allgemeinen als Fäulniß und Verwesung bezeichnet. Einige von ihnen bilden aus Zucker einen dicken Schleim, schleimige Gährung, andere Milchsäure, wieder andere vermögen bei Mitwirkung des Luftsauerstoffes verdünnten Alkohol in Essigsäure umzuwandeln, und nicht wenige rufen, in den thierischen Organismus eindringend und daselbst vegetirend, bösartige, übertragbare Krankheiten hervor (Milzbrand, Rotz, Typhus, Tuberculose, Cholera u. s. w.). Die Erforschung der Formen, Wachsthumserscheinungen und Lebensbedingungen dieser Pilze (Bakterien) bildet einen selbständigen, allerdings noch jungen, aber schon jetzt zu vorher ungeahnter Bedeutung gelangten Wissenszweig, die »Bakteriologie«.

Fig. 222.



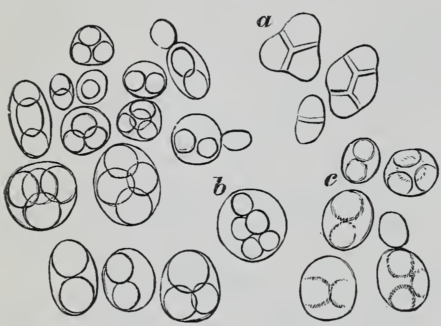
Um sich vermehren zu können, bedürfen die Pilze, wie alle Pflanzen, gewisser anorganischer Verbindungen, der Nitrate, Sulfate und Phosphate des Kaliums, Magnesiums, Calciums und daneben organischer Substanz. Sproß- und Spaltpilze können auch ohne Sauerstoff wachsen und sich vermehren, aber niemals die Schimmelpilze. In vielen Fällen sind die Gährungsproducte, wenn sie sich über eine gewisse Menge hinaus anhäufen, der weiteren Vermehrung der Pilze abträglich. Mit sinkender Temperatur werden die Lebensvorgänge schwächer und können selbst aufhören. Für jede Pilzart besteht eine gewisse Temperatur, wo sie am besten gedeiht, und bei deren Ueberschreitung sie in ihrem Fortkommen geschädigt und schließlich getödtet wird. Das letztere tritt bei allen Pilzarten bei 150, wenn man trockene Hitze, bei 100° ein, wenn man strömenden Wasserdampf anwendet. Die Bakteriologen erhitzen daher ihre Nährflüssigkeiten, Gefäße und sonstige Utensilien, um sie im Bedarfsfalle frei von Pilzen und Keimen derselben zu haben (Sterilisiren). Gewisse Verbindungen, wie Sublimat, Carbolsäure, Naphthol, Salicylsäure u. a. m. wirken auf die Pilze als Gifte. Zusatz von relativ kleinen Mengen derselben sistirt mit dem Leben der Pilzarten die Gährung oder

die Fäulniß. Sie werden daher fäulnißwidrige oder antiseptische Substanzen, Desinfectionsmittel genannt. *)

In gewerblicher Beziehung ist bloß auf die Alkohol-Milchsäure-, Buttersäure-, Essigsäuregährung und endlich auf die Fäulniß Rücksicht zu nehmen. Auf die letztere insoferne, als auf der Kenntniß der Fäulnißerscheinungen die Conservirung der Nahrungsmittel und des Holzes beruht. Wir gehen nun vorerst auf die alkoholische Gährung näher ein.

Der Alkoholgährungspilz erscheint dem freien Auge als eine sowohl auf der Oberfläche der gährenden Flüssigkeit als auch auf dem Boden des Gefäßes sich abscheidende feine, weißliche Masse. Im ersteren Falle nennt man sie Oberhefe, im letzteren Unterhefe. Oberhefe bildet sich bei der Gährung des in Norddeutschland, England und Straßburg cultivirten obergährigen Bieres, ist in der zum Aufgehen des Teiges angewendeten Hefe, der Preßhefe und mit Milchsäureferment zusammen im Sauerteige enthalten. Die Unterhefe entsteht meist bei der Weingährung und der Gährung der Bierwürze nach dem baierischen und Wiener Brauverfahren. Die Hefe der Branntweinbrennereien ist ein Gemenge von Ober- und Unterhefe. Neuere Beobachtungen, auf die nicht weiter eingegangen werden soll, haben übrigens ergeben, daß die Hefe in einer größeren Zahl von Abarten vorkommt. Figur 223 zeigt in Sprossung begriffene und sich durch Tochterzellen vermehrende, stark vergrößerte Hefe.

Fig. 223.



Damit die Gährung fortschreite, ist die Gegenwart von im Maximum 25 Procent Zucker, die Anwesenheit von Nährsalzen, wie sie bereits genannt wurden, von eiweißartigen Körpern und die Einhaltung einer bestimmten Temperatur, die zwischen 9 und 25° liegt, nothwendig. Je niedriger die Temperatur, um so langsamer verläuft die Gährung. Sie wird entweder durch absichtlichen Zusatz einer relativ kleinen Menge vegetationsfähiger Hefe eingeleitet, oder durch Zutritt von atmosphärischer Luft, die ohne besonderes Zuthun Hefekeime mitbringt. Das erstere geschieht in der Bierbrauerei und Spiritusfabrikation, das letztere bei der Gährung des Mostes. Es war bis in die neueste Zeit hinein strittig, ob Sauerstoffzutritt während der Gährung nothwendig ist oder nicht. Damit im Zusammenhange steht die Frage, ob es für den richtigen Verlauf der Gährung nothwendig sei, daß die Hefe wachse, oder ob auch die sich nicht vermehrende, aber lebende Hefe Gährung erregen könne. So

*) Sepsis, griechisch = Fäulniß.

viel steht nun fest, daß zwar auch bei nicht wachsender Hefe die Bildung von Alkohol aus Zucker erfolgt, jedoch gleichzeitig die Menge der Nebenproducte, Glycerin, Bernsteinsäure, Homologen des Aethylalkohols in diesem Falle größer wird, oder daß die Gährung »unreiner« ist, als bei Gegenwart junger frisch gewachsener Hefezellen. Das Wachsthum der Hefe findet in ausgiebiger Weise aber nur dann statt, wenn genügend viel Sauerstoff vorhanden ist. Es ist daher am zweckmäßigsten, wenn am Beginne der Gährung der atmosphärischen Luft der Zutritt gewährt und, wenn die Hefe sich genügend vermehrt hat, die Gährung bei Luftabschluß weitergeführt wird.

Die äußeren Erscheinungen der Gährung, das Trübwerden der Lösung, die Gasentwicklung, das Hervortreten des geistigen Geruches, schließlich nach beendeter Gährung das Niedersinken der Hefe und Klarwerden der Flüssigkeit sind wohl Jedermann bekannt oder können doch leicht von Jedem beobachtet werden, der etwas Hefe in Kartoffelzuckerlösung bringt und das Ganze mehrere Tage an einem mäßig warmen Orte sich selbst überläßt. Man kann sich weiterhin durch Einleiten des entwickelten Gases in klares Kalkwasser davon überzeugen, daß dasselbe Kohlendioxyd ist, während die vergohrene Lösung etwa zu einem Viertel abdestillirt, ein Destillat liefert, das nach Geruch, Geschmack und Brennbarkeit, als mit Wasser verdünnter Alkohol zu erkennen ist. Es steht somit fest, daß die Gährung den Zucker in Alkohol und Kohlendioxyd überführt. Es wäre jedoch gefehlt, zu glauben, daß die Gleichung:

$$\underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Aethylalkohol}}{2\,C_2H_6O} + 2\,CO_2$$

diesen Umwandlungsproceß in vollständiger Weise zum Ausdruck bringt. In Wirklichkeit entstehen eben die bereits aufgezählten Nebenproducte und Essigsäure aus rund 5 Procent des vergohrenen Zuckers. Davon entfallen etwa 3 Procent auf Glycerin, 0·5 Procent auf Bernsteinsäure, während die Menge der Essigsäure je nach Umständen wechseln kann. Endlich dient auch ein Theil des Zuckers zum Aufbau der neu gewachsenen Hefezellen. Die Menge des bei einer regelmäßigen Gährung entstandenen Alkohols sammt Homologen beträgt circa 48, die der Kohlensäure ungefähr 46 Procent und die der Hefe beiläufig 5 Procent bei Anwendung von 100 Theilen Zucker.

Auf der Anwendung der soeben dargelegten Grundprincipien der alkoholischen Gährung beruhen, bewußt oder unbewußt, 1. die Weinbereitung, 2. die Bierbrauerei, 3. die Spiritusfabrikation, 4. die Bäckerei. Bei der letzteren kommt es allerdings nicht auf den Alkohol, sondern auf das Kohlendioxyd*) an, welches das Aufgehen des Teiges hervorruft.

---

*) Das massenhaft auftretende Kohlendioxyd muß durch entsprechende Ventilation aus den Gährräumen entfernt werden, wenn die Gefahr der Erstickung beim Betreten solcher Räumlichkeiten hintangehalten werden soll.

Bevor wir auf die Darlegung der wichtigsten Thatsachen, welche diese vier Gewerbe betreffen, eingehen, sollen die wesentlichsten Eigenschaften des Hauptproductes der alkoholischen Gährung, des Aethylalkohols, C_2H_6O oder C_2H_5OH oder $CH_3 . CH_2(OH)$, in Kürze besprochen werden.

Der reine, wasserfreie (absolute) Aethylalkohol ist eine wasserhelle, bei 78·4° siedende, rein geistig riechende Flüssigkeit von brennendem Geschmacke, welche selbst bei großer Kälte nicht gefriert (d. h. nicht krystallinisch erstarrt). Das specifische Gewicht beträgt 0·79367 bei 15° gegen Wasser von 4°. Der absolute Alkohol zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an und mischt sich unter freiwilliger Erwärmung und Volumverminderung in jedem Verhältnisse mit Wasser. Beim Vermischen dieser beiden Flüssigkeiten erhält man daher dem Volum nach immer etwas weniger als die Summe der Volume des Wassers und des Alkohols. Das Maximum der Contraction, circa $3^3/_4$ Volumina, tritt ein, wenn man 49·8 Raumtheile Wasser und 53·9 Raumtheile Alkohol mengt. Dies entspricht ungefähr einem Verhältniß von einem Moleculargewicht Alkohol und drei Moleculargewichten Wasser. Alkohol mit seinem halben Gewicht Schnee, beide von 0 Grad, liefert eine Mischung von — 21° Celsius. Er ist ein Lösungsmittel für viele Substanzen, wie Fette, Harze, überhaupt kohlenstoffreiche Körper, die sich im Wasser nicht lösen, und vermag andererseits viele Substanzen, die im Wasser löslich sind, z. B. kohlensaure und schwefelsaure Salze aller Metalle nicht aufzunehmen. Solche Verbindungen werden daher aus Wasser durch Zusatz von Alkohol gefällt. Die Chloride und Nitrate sind zum Theile in Alkohol löslich, zum Theile unlöslich. Durch Oxydationsmittel geht er in Aldehyd, C_2H_4O, und Essigsäure, $C_2H_4O_2$, über, weshalb man ihn ja auch als Ausgangsmaterial bei der Essigfabrikation verwendet. Durch Einwirkung von Chlor entstehen je nach Umständen verschiedene Producte. Eines davon ist das Chloral oder Trichloracetaldehyd, $CCl_3 . CHO$, das in Form des Hydrats (Chloralhydrat), $CCl_3 . CHO + H_2O$, als schlaferregendes und schmerzstillendes Mittel verwendet wird. Durch Einwirkung von Chlorkalk wird aus Alkohol im Großen Chloroform, $CHCl_3$, und durch Wechselwirkung mit Jod und Kali Jodoform, CHJ_3, das man jedoch zweckmäßiger aus Aceton gewinnt, dargestellt. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure führt man den Alkohol in Diäthyläther, $C_2H_5OC_2H_5$, gewöhnlich Schwefeläther genannt, über. Im Uebrigen zeigt der Aethylalkohol alle jene Reactionen, die als allgemeine Alkoholreactionen früher angeführt wurden.

Für die Praxis ist es mitunter von Wichtigkeit, das specifische Gewicht (Volum-Gewicht) verdünnten Alkohols verschiedener Stärke, sowie die Volumcontraction zu kennen, die beim Verdünnen des Alkohols mit Wasser eintreten. Beides findet sich in den nachstehenden Tabellen zusammengestellt:

*

Volumgewicht und Gehalt in Volumprocenten eines wässerigen Alkohols bei 15·56°, bezogen auf Wasser derselben Temperatur (Tralles).

Volum-Procent Alkohol	Volum-Gewicht	Volum-Procent Alkohol	Volum-Gewicht	Volum-Procent Alkohol	Volum-Gewicht	Volum-Procent Alkohol	Volum-Gewicht	Volum-Procent Alkohol	Volum-Gewicht
1	9976*)	21	9741	41	9494	61	9104	81	8603
2	9961	22	9731	42	9478	62	9082	82	8575
3	9947	23	9720	43	9461	63	9059	83	8547
4	9933	24	9710	44	9444	64	9036	84	8518
5	9919	25	9700	45	9427	65	9013	85	8488
6	9906	26	9689	46	9409	66	8989	86	8458
7	9893	27	9679	47	9391	67	8965	87	8428
8	9881	28	9668	48	9373	68	8941	88	8397
9	9869	29	9657	49	9354	69	8917	89	8365
10	9857	30	9646	50	9335	70	8892	90	8332
11	9845	31	9634	51	9315	71	8867	91	8299
12	9834	32	9622	52	9295	72	8842	92	8265
13	9823	33	9609	53	9255	73	8817	93	8230
14	9812	34	9596	54	9254	74	8791	94	8194
15	9802	35	9583	55	9234	75	8765	95	8157
16	9791	36	9570	56	9213	76	8739	96	8118
17	9781	37	9553	57	9192	77	8712	97	8077
18	9771	38	9541	58	9170	78	8685	98	8034
19	9761	39	9526	59	9148	89	8658	99	7988
20	9751	40	9510	60	9126	80	8631	100	7939

Vermittelst dieser Tabellen kann man aus den Angaben eines Aräometers,**) dessen Scala Volumgewichte angibt, den Alkoholgehalt irgend einer vorliegenden Spiritusprobe erfahren, wenn in der zu prüfenden Flüssigkeit nichts anderes enthalten ist, als Wasser und Alkohol. Den Alkoholgehalt etwa von Wein, Bier oder Liqueuren direct vermittelst des Aräometers bestimmen zu wollen, wäre vollkommen verfehlt, da diese Flüssigkeiten außer Alkohol noch andere gelöste Substanzen enthalten, die das Volumgewicht beeinflussen. Um den Alkoholgehalt solcher Objecte zu erfahren, muß man ein bestimmtes Volum, etwa 100 Kubikcentimeter derselben bis auf ein Drittheil destilliren und das Destillat mit Wasser auf dasselbe Volum, also wieder auf 100 Kubikcentimeter ergänzen, und vermittelst des Aräometers oder sonstwie das specifische Gewicht bestimmen. Aus den oben angeführten Tabellen ersieht man die zugehörigen Volumprocente Alkohol. Unter Volumprocenten versteht man die Anzahl Raumtheile

*) Die Ziffern dieser Columne bedeuten die vier ersten Decimalstellen des Volumngewichtes, also: 0·9976 u. s. w.

**) Siehe Physik — Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten.

Volumgewicht und Gehalt in Gewichtsprocenten eines wässerigen Alkohols bei 15·5° Celsius.

Volum-Gewicht	Gew.-Procent Alkohol	Volum-Gewicht	Gew.-Procent Alkohol	Volum-Gewicht	Gew.-Procent Alkohol	Volum-Gewicht	Gew.-Procent Alkohol	Volum-Gewicht	Gew.-Procent Alkohol
0·9991	0·5	0·9704	21	0·9376	41	0·8932	61	0·8459	81
0·9981	1	0·9691	22	0·9356	42	0·8908	62	0·8434	82
0·9965	2	0·9678	23	0·9335	43	0·8886	63	0·8408	83
0·9947	3	0·9665	24	0·9314	44	0·8863	64	0·8382	84
0·9930	4	0·9652	25	0·9292	45	0·8840	65	0·8357	85
0·9914	5	0·9638	26	0·9270	46	0·8816	66	0·8331	86
0·9898	6	0·9623	27	0·9249	47	0·8793	67	0·8305	87
0·9884	7	0·9609	28	0·9228	48	0·8769	68	0·8279	88
0·9869	8	0·9593	29	0·9206	49	0·8745	69	0·8254	89
0·9855	9	0·9578	30	0·9184	50	0·8721	70	0·8228	90
0·9841	10	0·9560	31	0·9160	51	0·8696	71	0·8199	91
0·9828	11	0·9544	32	0·9135	52	0·8672	72	0·8172	92
0·9815	12	0·9528	33	0·9113	53	0·8649	73	0·8145	93
0·9802	13	0·9511	34	0·9090	54	0·8625	74	0·8118	94
0·9789	14	0·9490	35	0·9069	55	0·8603	75	0·8089	95
0·9778	15	0·9470	36	0·9047	56	0·8581	76	0·8061	96
0·9766	16	0·9452	37	0·9025	57	0·8557	77	0·8031	97
0·9753	17	0·9434	38	0·9001	58	0·8533	78	0·8001	98
0·9741	18	0·9416	39	0·8979	59	0·8508	79	0·7969	99
0·9728	19	0·9396	40	0·8956	60	0·8483	80	0·7938	100
0·9716	20								

Alkohol, die in 100 Raumtheilen der Mischung enthalten sind. Unter Gewichtsprocenten die *Gewichtstheile* Alkohol in 100 *Gewichtstheilen* der Mischung. Um das Nachsehen in den Tabellen zu ersparen, wendet man meist Aräometer an, auf deren Scala statt der *Volumgewichte* die zugehörigen *Volumprocente* angegeben sind. Richtige Alkoholbestimmungen vermittelst dieser Alkoholometer müssen entweder bei jener Flüssigkeitstemperatur ausgeführt werden, für welche das Instrument geaicht ist, oder vermittelst eigener Umrechnungstabellen, die den *Alkoholometern* beigegeben sind, auf ihren richtigen Wert reducirt werden. In diesen Tabellen ist die scheinbare Angabe des Alkoholometers bei jeder durch das dem Instrumente beigegebene Thermometer angezeigten Temperatur enthalten und die diesen beiden Angaben entsprechende wahre Stärke des Alkohols. Zur Umrechnung von Volumprocentangaben in Gewichtsprocente und umgekehrt dient umstehende Tabelle.

Das gebräuchlichste *Alkoholometer* ist das von *Tralles*, welches direct Volumprocente Alkohol angibt bei 15·55° Celsius. Sinkt z. B. ein solches Alkoholometer in der zu prüfenden Flüssigkeit, die die obige Temperatur besitzt, bis zum Theilstrich 70 ein, so enthält der zu

Vergleichung der Alkohol-Volumprocente mit den entsprechenden Gewichtsprocenten. Normaltemperatur 15·55° Celsius. (Tralles.)

Volum-Procent	Gewichts-Procent	Volum-Procent	Gewichts-Procent	Volum-Procent	Gewichts-Procent	Volum-Procent	Gewichts-Procent	Volum-Procent	Gewichts-Procent
0	0	14	11·33	28	22·99	42	35·18	56	48·26
1	0·80	15	12·15	29	23·84	43	36·08	57	49·23
2	1·60	16	12·98	30	24·69	44	36·99	58	50·21
3	2·40	17	13·80	31	25·55	45	37·90	59	51·20
4	3·20	18	14·63	32	26·41	46	38·82	60	52·20
5	4·00	19	15·46	33	27·27	47	39·74	61	53·20
6	4·81	20	16·28	34	28·13	48	40·66	62	54·21
7	5·62	21	17·11	35	28·99	49	41·59	63	55·21
8	6·43	22	17·95	36	29·86	50	42·52	64	56·22
9	7·24	23	18·78	37	30·74	51	43·47	65	57·20
10	8·04	24	19·62	38	31·62	52	44·42	66	58·27
11	8·87	25	20·41	39	32·50	53	45·36	67	59·32
12	9·69	26	21·30	40	33·39	54	46·32	68	60·38
13	10·51	27	22·14	41	34·28	55	47·29	69	61·42

prüfende Alkohol 70 Volumprocente, oder, wie man auch sagt, 70° Tralles. In England bedient man sich zur Angabe der Alkoholstärke eines merkwürdig complicirten Systems. Man bezeichnete ursprünglich unter Proofsprit einen Alkohol, der auf Pulver abgebrannt, dieses eben noch entzündete. Jetzt ist gesetzlich normirt, daß Proofsprit bei einer Normaltemperatur von 51° Fahrenheit = 10·6° Celsius das Volumgewicht $^{12}/_{13}$ besitzen soll, was einem Gehalte von 49·3 Gewichts- oder 57·09 Volumprocenten entspricht. Schwächerer Weingeist heißt Underproof, stärkerer Overproof. Unter 30° Overproof versteht man demnach einen Spiritus, von welchem 100 Theile, mit Wasser verdünnt, 130 Theile Proofsprit liefern, 30° Underproof bedeutet, daß 100 Raumtheile des Weingeistes 70 Raumtheile Proofsprit enthalten.

Da beim Vermischen von Alkohol und Wasser, wie bereits bemerkt wurde, Volumcontraction eintritt, so kann man nicht ohneweiters berechnen, wie viel Alkohol und wie viel Wasser man mengen muß, um einen Weingeist einer bestimmten beabsichtigten Stärke zu erhalten. Träte die Volumcontraction nicht ein, so würde man z. B. zu 100 Volum Alkohol von 90 Volumprocenten 100 Volumina Wasser hinzufügen müssen, um 45grädigen Spiritus zu bekommen; thut man dies aber, so erhält man einen mehr als 45grädigen Alkohol, weil eben infolge der Volumcontraction die Mischung einen kleineren Raum als 200 Theile einnimmt. Mit Berücksichtigung dieser Volumänderung muß man 100 Raumtheile 90procentigen Alkohols mit 105·34 Raumtheilen Wassers mischen, um 200 Raumtheile

45procentigen Alkohols zu erhalten. Die nachstehende Tabelle gibt an, wie viel Wasser man für je 100 Volumina Alkohol verschiedener Stärke zusetzen muß, um verdünnteren Weingeist eines bestimmten Gehaltes darzustellen.

Verdünnung des Alkohols dem Volumen nach.

Gewünschte Stärke in Volumgraden	100 Volumina Alkohol von Volumgraden								
	90	85	80	75	70	65	60	55	50
	erfordern Volumina Wasser								
85	6·56								
80	3·79	6·83							
75	21·89	14·48	7·20						
70	31·05	23·14	15·35	7·64					
65	41·53	33·03	24·66	16·37	8·15				
60	53·65	44·48	35·44	26·47	17·58	8·76			
55	67·87	57·90	48·07	38·32	28·63	19·02	9·47		
50	84·71	73·90	63·04	52·43	41·73	31·25	20·47	10·35	
45	105·34	93·30	81·38	69·54	57·78	46·09	34·46	22·90	11·41
40	130·80	117·34	104·01	90·76	77·58	64·48	51·43	38·46	25·55
35	163·28	148·01	132·88	117·82	102·84	87·93	78·08	58·31	43·59
30	206·22	188·57	171·05	153·61	136·04	119·94	101·71	84·54	67·45
25	266·12	245·15	224·30	203·53	182·83	162·21	141·65	121·16	100·73
20	355·80	329·84	304·01	278·26	252·58	226·98	201·43	175·96	150·55
15	505·27	471·00	436·85	402·81	368·83	334·91	301·07	267·29	233·64
10	804·54	753·65	702·89	652·21	601·60	551·06	500·59	450·19	399·85

In der letzten alkoholometrischen Tabelle endlich ist Alkoholgewicht in Kilogrammen auf Liter Alkohol derselben Stärke umgerechnet. Man ersieht aus derselben, daß beispielsweise ein Kilogramm Alkohol von 17 Volumprocenten = 1·023673 Litern Alkohol von 17 Volumprocenten gleichkommt.

Die Weinbereitung. Der Saft der Weintrauben enthält im Durchschnitte 19·7 Gewichtstheile vergährbaren Zuckers, im Minimum circa 13, im Maximum circa 26 Procent) und geräth demzufolge schon durch die Hefekeime der atmosphärischen Luft leicht in Gährung. Es ist daher nicht zu verwundern, wenn der Wein das älteste alkoholische Getränk ist, das man kennt. Seine Bereitung drängte sich den Menschen eben ohne ihr besonderes Zuthun, daher zu einer Zeit auf, wo die Cultur noch nicht sehr weit vorgeschritten zu sein brauchte. Ja es scheint sogar, daß die Weinbereitung als solche — wenn wir von der sogenannten »Weinverbesserung« vorläufig absehen — eines wesentlichen Fortschrittes gar nicht fähig ist. Heute, wie vor vielen hundert Jahren, werden die von den Kämmen getrennten Beeren zerquetscht, der Saft mit den Hülsen und Kernen (Trebern) einige Tage in Berührung gelassen (oder auch bis nach vollendeter Gährung,

Reduction von Kilogrammen Spiritus auf Liter Spiritus nach ihrer wahren Stärke bei $12^{4}/_{9}{}^{0}$ Reaumur oder $15{\cdot}55^{0}$ Celsius

Volum-Procent	1 Kilogramm = Liter	Volum-Procent	1 Kilogramm = Liter	Volum-Procent	1 Kilogramm = Liter	Volum-Procent	1 Kilogramm = Liter
1	1·003681	26	1·033384	51	1·074951	76	1·145736
2	1·005191	27	1·034451	52	1·077261	77	1·149284
3	1·006605	28	1·035627	53	1·079582	78	1·152853
4	1·008022	29	1·036819	54	1·081913	79	1·156415
5	1·009444	30	1·037986	55	1·084371	80	1·160060
6	1·010767	31	1·039278	56	1·086841	81	1·163832
7	1·012095	32	1·040573	57	1·089322	82	1·167629
8	1·013322	33	1·041980	58	1·091933	83	1·171450
9	1·014554	34	1·043390	59	1·094557	84	1·175435
10	1·015787	35	1·044804	60	1·097193	85	1·179585
11	1·017024	36	1·046222	61	1·099842	86	1·183765
12	1·018161	37	1·047753	62	1·102504	87	1·187975
13	1·019300	38	1·049399	63	1·105301	88	1·192357
14	1·020442	39	1·051050	64	1·108111	89	1·196914
15	1·021482	40	1·052817	65	1·110937	90	1·201794
16	1·022628	41	1·054589	66	1·113902	91	1·206569
17	1·023673	42	1·056368	67	1·116879	92	1·211528
18	1·024720	43	1·058264	68	1·119875	93	1·216676
19	1·025768	44	1·060279	69	1·122886	94	1·222017
20	1·026820	45	1·062190	70	1·126040	95	1·227555
21	1·027873	46	1·064220	71	1·129212	96	1·233447
22	1·028928	47	1·066256	72	1·132402	97	1·239703
23	1·030091	48	1·068304	73	1·135610	98	1·246332
24	1·031151	49	1·070472	74	1·138963	99	1·253503
25	1·032213	50	1·072649	75	1·142341	100	1·261233

wenn man Rothwein erzeugt), und schließlich durch Pressen von den Trebern getrennt. So erhält man 60 bis 70 Procent des Gewichtes der Beeren an Most. Dieser besteht nicht bloß aus Zucker und Wasser, sondern enthält noch im Mittel 0·28 stickstoffhältiger Substanzen, 0·64 Procent Säuren 4·48 Procent stickstofffreier, von Zucker verschiedener Substanzen und 0·40 Procent Salze oder Asche.

Da von den gelösten festen Verbindungen im Moste der Traubenzucker in weitaus überwiegender Menge vorhanden ist, wird das specifische Gewicht desselben bei erheblicher Abnahme des Zuckers sinken, bei größerem Zuckergehalte steigen, während es von den anderen Mostbestandtheilen weniger beeinflußt wird. Man bedient sich daher zu einer annähernden Wertbestimmung des Mostes eines Aräometers, der sogenannten Mostwage, auf deren Scala Zuckerprocente angegeben sind.

Die Güte des zu erwartenden Weines hängt nicht bloß vom Zucker des Mostes, sondern auch vom Säuregehalte und von der Menge und Art jener Substanzen ab, welche nach der Gährung dem Weine das Aroma (Blume, Bouquet) verleihen.

Es liegt sehr nahe, einem Moste, der arm an Zucker ist, diesen Stoff zuzusetzen, um ihn zu verbessern. Thatsächlich wird dieses Verfahren nicht gerade selten geübt und ist unter dem Namen Chaptalisiren oder Gallisiren bekannt. Der ehemalige französische Minister Chaptal versetzte den zu verbessernden Most mit Rohrzucker und neutralisirte die über 6 pro Mille vorhandene freie Säure durch Zusatz von Marmorstaub (50 Theile auf 60 Theile zu neutralisirender Säure). Gall's Verfahren bezweckte nicht bloß eine Verbesserung, sondern auch eine Vermehrung des Mostes durch entsprechenden Zusatz von Zucker, Neutralisation, beziehungsweise Zusatz von Säure und Zusatz von Wasser in solchen Mengen, daß schließlich der verbesserte und vermehrte Most von diesen Bestandtheilen in derselben Reihenfolge 24 Procent, 0·6 Procent und 75·4 Procent enthielt. Beide Verfahrungsarten werden nicht so sehr als Verfälschung, wie als Verbesserung des Mostes betrachtet. Das Chaptalisiren ist vorzugsweise bei der Herstellung der edlen Burgunderweine, das Gallisiren vielfach in Deutschland in Gebrauch. Wirklich bedenklich werden beide Mostverbesserungsmethoden erst dann, wenn der verwendete Stärkezucker unrein ist. Der gewöhnliche Kartoffelzucker des Handels besitzt keineswegs den nothwendigen Grad von Reinheit. Er enthält neben Salzen, namentlich einer ansehnlichen Menge von Gyps, auch eine nicht gährbare dextrinartige Substanz, welche die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts dreht, das sogenannte Gallisin. Ein vermittelst solchem unreinen Kartoffelzuckers gallisirter Wein wird im Gegensatze zu normalem merklich, auch im vollständig gegohrenen Zustande, rechts-activ sein. Vermittelst der polariskopischen Untersuchungsmethode läßt sich daher in solchen Fällen das Gallisiren nachweisen. In neuerer Zeit kommt jedoch sogenannter amerikanischer Traubenzucker in den Handel, d. i. ein vermittelst Krystallisation fast vollständig gereinigter Stärkezucker, dessen Verwendung bei der Most-, beziehungsweise Weinbereitung, vom hygienischen Standpunkte wenigstens, nicht zu bekämpfen ist. Endlich ist noch ein drittes Verfahren, das von Pétiot, in Gebrauch, welches gestattet, die Menge des Mostes in ganz erheblicher Weise zu vermehren. Es besteht einfach darin, daß man die Treber bis zu fünfmal mit Zuckerlösung vergähren läßt. Der so bereitete petiotisirte Wein ist weniger sauer als der natürliche, soll aber, was Alkohol und Bouquet anbelangt, dem aus reinen Most erhaltenen nicht nachstehen. Die fehlende Säure wird durch Weinsäure ersetzt. Vom Petiotisiren ist mit Rücksicht auf den dabei verwendeten Zucker dasselbe zu bemerken, wie von den beiden anderen Weinverbesserungsmethoden. Es braucht kaum bemerkt zu werden, daß diese Verfahrungsarten sehr oft als Deckmantel, für wirkliche Weinverfälschungen dienen, die mitunter so plumper Art sind,

daß sie durch die Analyse der betreffenden Weine, die dann in ihrer Zusammensetzung von der eines normalen Weines stark abweichen, leicht aufgedeckt werden können.

Der Most, ob er nun einen Zusatz erhalten hat oder nicht, kommt bei ruhigem Stehen nach einigen Tagen von selbst in Gährung, während seine Temperatur freiwillig um circa 5° steigt. In wärmeren Ländern (Frankreich, Italien, Spanien) vollzieht sich die Gährung in 3 bis 8 Tagen (bei 15 bis 20° C.) Indem dabei die Hefe durch die in reichlicher Menge sich entwickelnden Kohlendioxydblasen nach oben gerissen wird, tritt bei diesem raschen Verlaufe »Obergährung« ein. In kälteren Weingegenden so in Deutschland, arbeitet man bei 5 bis 15° C. mit »Untergährung«, die etwa vierfach so lange Zeit beansprucht, und gewinnt so einen zwar alkoholärmeren aber bouquetreicheren Wein. Der durch Untergährung gewonnene Wein klärt sich nicht so leicht und ist Krankheiten mehr ausgesetzt als der durch Obergährung erzeugte. Man sucht im ersten Stadium der Untergährung den Proceß durch Zuführung von Luft entweder vermittelst besonderer Lüftungsapparate oder durch Peitschen zu beschleunigen und zieht nach der ersten Hauptgährung (nach 10 bis 30 Tagen) den Wein auf Lagerfässer ab, wo er bei möglichstem Luftabschluß und niedriger Temperatur (5 bis 10°) der stillen Nachgährung unterliegt. Dabei setzt sich die Hefe und allmählich sich ausscheidender Weinstein, d. i. saures weinsaures Kalium, $C_4 H_5 O_6 K$, mit den Hefetheilchen als Weingeläger*) zu Boden. Schon während dieser Jungweingährung entwickelt sich die Blume und wird während der noch folgenden Lagergährung unter gleichzeitiger Klärung des Weines vermehrt.

Vollständig beendigt ist die Gährung erst nach Jahren. Man nimmt im allgemeinen an, daß der Wein nach zwei Jahren flaschenreif ist. Um die letzten im Weine suspendirten und denselben trübenden Theilchen zu entfernen, setzt man demselben behufs Klärung oder Schönung Hausenblase oder Gelatine zu, die die schwebenden Partikelchen zu Boden reißt. Man bedient sich zu diesem Zwecke auch des Zusatzes von Kaolin oder Thon, endlich des Filtrirens unter Luftabschluß durch besondere Filter. — Das Gypsen, d. i. der Zusatz von gebranntem Gyps, wird namentlich in Frankreich und Italien vorgenommen, um den Wein haltbarer zu machen und ihm schönere Farbe zu geben. Zur Conservirung dient auch das Pasteurisiren des Weines, d. i. Erwärmen auf 60 bis 70°, wodurch Keime und Fermente, welche später den

*) Der im Weingeläger enthaltene rohe Weinstein besteht aus 41 bis 90 Procent saurem weinsaurem Kalium und 4 bis 52 Procent weinsaurem Calcium. Außer diesen Salzen und Hefe ist im Weingeläger noch ein ölartiger Körper enthalten, welcher durch Wasserdampfdestillation als Drusenöl, Weinöl, Cognacöl gewonnen und zur Darstellung von Cognac verwendet wird. Der Destillationsrückstand wird auf Weinstein oder auch auf Weinsäure verarbeitet.

Wein krank machen könnten, zerstört werden, während Geschmack und Bouquet nicht verändert werden.

Der Wein unterliegt unter gewissen Umständen beim Aufbewahren allerlei Zersetzungen und nachtheiligen Veränderungen, die man als Krankheiten desselben zu bezeichnen pflegt. Diese sind:

1. Der Stich, das Sauerwerden oder Essigbildung, hervorgerufen durch Vegetation des Essiggährungspilzes. Als Gegenmittel wird erneuerte Gährung nach Zusatz von Zucker angewendet; hierbei wird wahrscheinlich infolge einer Art Kampfes um's Dasein und durch Sauerstoffentziehung der Essiggährungspilz durch die Hefe unterdrückt.

2. Das Umschlagen oder Abstehen des Weines, wobei derselbe wolkig wird, der Alkohol ab-, die Säure zunimmt. Diese Krankheit wird nach Pasteur durch ein fadenförmiges, dem Milchsäuregährungspilze ähnliches Ferment bewirkt. Man zieht den Wein vom trüben Bodensatze ab und bringt ihn in ein mit Schwefel ausgebranntes (geschwefeltes) Faß, um den Pilz durch das Schwefeldioxyd zu tödten. Hierzu ist zu bemerken, daß ein größerer Schwefeldioxydgehalt des Weines der Gesundheit abträglich ist, indem er Kopfschmerz bewirkt.

3. Das Zäh- oder Langwerden tritt mehr bei Weiß- als bei Rothweinen auf, als Folge schleimiger Gährung noch vorhandenen Zuckers. Zur Heilung wird Zusatz von Gerbsäure, Schwefeln oder Einleitung einer neuen Gährung nach Zusatz von Zucker empfohlen.

4. Das Kahmigwerden ist die Folge der Vegetation eines Schimmelpilzes (Mycoderma vini), welcher nur bei Luftzutritt gedeiht. Das Kahmigwerden geht gewöhnlich dem Stich voraus und wird durch schwefelige Säure und vollständigen Luftabschluß vermittelst eines mit Paraffin und Salicylsäure getränkten Spundes (Weinholz) geheilt.

5. Das Braunwerden. Es wird durch Aufrühren der Hefe, Schönen mit Eiweiß oder Zusatz von saurem schwefligsaurem Calcium, wohl auch von freier schwefeliger Säure beseitigt.

6. Das Schwarzwerden rührt von der Berührung des Weines mit Eisen her, da bekanntlich Eisensalze mit der im Wein immer vorhandenen Gerbsäure schwarzes gerbsaures Eisen liefern; das Uebel wird durch Schönen mit Eiweiß oder Hausenblase beseitigt.

7. Das Böcksen oder das Auftreten von Schwefelwasserstoff im Weine wird auf eine Zersetzung der Hefe bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefel im Moste zurückgeführt. Solche Weine bringt man auf neue geschwefelte Fässer, falls sie Weißweine, oder zapft sie wiederholt ab, falls sie Rothweine sind, deren Farbstoff durch zu viel schwefelige Säure ausblaßt. Eine sehr geringe Menge Schwefeldioxyd hingegen (0·00013 bis 0·0008 Theile auf 100 Theile Wein) soll das freiwillige Verblassen des Rothweines verhindern. Das Auftreten von Faß- und Schimmelgeruch wird wirksam nur durch die Anwendung sorgfältig gereinigter Fässer ver-

hindert. Den Wein durch Kohle zu filtriren, ist vollständig unrationell, da diese dem Getränke eine Menge wertvoller Weinbestandtheile, namentlich die riechenden, entzieht.

Die Bestandtheile des Weines sind theils solche, die aus dem ursprünglichen Moste unverändert darin verbleiben: gummiartige Körper, ein kleiner Rest von Eiweißstoffen, ein Theil des ursprünglichen Gerb- und Farbstoffes, ein Rest unvergohrenen Zuckers, Weinsäure, Extractivstoffe unbekannter chemischer Natur; theils sind es durch Gährung entstandene Körper: Alkohol, Glycerin, Bernsteinsäure, Essigsäure und Riechstoffe. Das bei der Gährung auftretende Kohlendioxyd entweicht theils während der Gährung, theils während des Lagerns fast vollständig. Die nichtflüchtigen Salze des Weines finden sich in theilweise veränderter Form in der Asche desselben wieder, welche aus Phosphaten, Sulfaten, Chloriden, Silicaten und Carbonaten des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums und aus Eisenoxyd besteht. Besonders charakteristisch für die Zusammensetzung der Asche ist der große Gehalt an Kalium und an Phosphorsäure, von ersterem (als K_2O berechnet) fast $^2/_3$, von letzterer (als P_2O_5 berechnet) fast $^1/_5$ der gesammten Aschenmenge. Diese beiden Aschenbestandtheile können einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Reinheit eines Weines liefern. Die durchschnittliche Gesammtzusammensetzung des Weines ist nach Rösler folgende: Wasser 87 Procent, Alkohol 10 Volumprocente, Zucker 0·20 Procent, Weinsäure 0·60 Procent, Weinstein 0·65 Procent, Glycerin 0·60 Procent, Bernsteinsäure 0·12 Procent, Albumin 0·10 Procent, Gerbsäure 0·15 Procent, Essigsäure 0·07 Procent, Asche 0·25 Procent. Selbstverständlich werden diese Mittelzahlen, namentlich bei den Hauptbestandtheilen in den Weinen verschiedener Jahrgänge und verschiedener Gegenden beträchtlich überschritten. So findet man bei geringen Landweinen 6 bis 9 Procent, bei mittelstarken Weinen 8 bis 11, bei guten Sorten 10 bis 14 und bei alten und starken Weinen 12 bis 16 Volumprocente Alkohol.

Die Gegenwart von Fuselöl läßt immer auf Zusatz von Stärkezucker oder Melassenzucker, oder von aus diesen dargestelltem Alkohol schließen. Der Extractgehalt, d. i. die Menge der wasserfreien, nichtflüchtigen Weinbestandtheile im trockenen Zustande soll sich bei Naturweinen in den Grenzen von 1 bis 3·5 Procent bewegen. Wein, der mehr Extract bei gleichzeitigem normalen Alkoholgehalt von 9 bis 14 Procent enthält, darf als verdächtig angesehen werden. Der Zuckergehalt darf in guten fertigen Weinen sich nicht über 0·8 Procent erheben. Das Verhältniß von Glycerin zu Alkohol soll beiläufig im Maximum wie 1 : 10 sein. Wein, der überhaupt mehr als 1 Procent Glycerin enthält, ist mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit als scheelisirt, d. h. als mit Glycerin versetzt anzusprechen. Gegenwart größerer Mengen Essigsäure zeigt schlecht geleitete Gährung oder unzweckmäßige Behandlung des Weines an. Aepfelsäure ist für Wein schlechter Jahrgänge oder für ein aus unreifen Trauben erzeugtes Product charakteristisch. Der

Aschengehalt natürlicher Weine macht etwa $^1/_{10}$ der gesammten Extractstoffe aus. Weine, die unter Zusatz von Rohr- und Traubenzucker vergohren wurden, enthalten erheblich geringere Mengen von Asche. Der Schwefelsäuregehalt derselben (berechnet als SO_3) soll die Zahl 0·063 Procent nicht überschreiten. Ein größerer Gehalt an dieser Verbindung zeigt entweder die Anwendung von unreinem, meist gypshältigem Stärkezucker, oder von Gyps selbst oder endlich von Alaun an.

Die Beschreibung der Methoden, die zur Bestimmung all' dieser Weinbestandtheile dienen, würde den Rahmen des vorliegenden Werkes weit überschreiten und muß daher unterbleiben. Ueber die Bestimmung des Alkohols wurde das Nöthige bereits früher gesagt.

Rother Wein pflegt mitunter künstlich gefärbt in den Handel zu kommen; sei es, daß man ursprünglichem Weißwein das Aussehen von rothem geben wollte, sei es, daß man den Glanz des rothen zu erhöhen beabsichtigte. Die verwendeten Farbstoffe sind theils solche, die an und für sich unschädlich sind, wie Heidelbeer-, Kirsch- und Hollundersaft, schwarze Malven, Cochenille, Kermesbeeren, Blauholz, Rothholz, Saft von rothen Rüben und dergleichen, theils sind es Theerfarbstoffe, deren Verwendung in vielen Staaten verpönt ist. Unter den Farbstoffen der letzteren Art ist namentlich Fuchsin und das sogenannte Säurefuchsin *) öfter anzutreffen. Es ist ziemlich schwer, nach der Meinung einiger Fachmänner sogar unmöglich, gewisse vegetabilische Farben vom echten Weinfarbstoffe zu unterscheiden. Am sichersten gelingt dies noch durch das spectroskopische Verfahren, in das wir jedoch hier nicht näher eingehen können. Verhältnißmäßig leicht ist die Auffindung von Fuchsin. Man versetzt den eventuell durch Eindampfen concentrirten Wein mit Ammoniak und schüttelt sodann mit Aether, hebt diesen ab und läßt ihn, nachdem einige Fäden reiner Schafwolle oder Rohseide eingelegt wurden, verdunsten. Bei Gegenwart von Fuchsin bleiben die Fäden mehr oder weniger intensiv roth gefärbt zurück. Zur Erkennung des sogenannten Säurefuchsins schüttelt man den Wein mit gefälltem Quecksilberoxyd oder Bleihydroxyd. Wird das farblos gewordene Filtrat durch Zusatz freier Säure wieder roth, so war Säurefuchsin vorhanden gewesen.

Außer den gewöhnlichen Weinen befinden sich noch Weinsorten im Verkehre, die nicht durch bloße Gährung aus Traubensaft allein, sondern unter Zuhilfenahme von allerhand Zusätzen und besonderen Operationen erzeugt werden. Es sind dies die Süßweine und der Champagner. Alle Süßweine, wie: Malaga, Sherry, Portwein, Tokayer, Ruster Ausbruch, Muscatwein, Marsala, Madeira, Samoswein, die einen Zuckergehalt von 16 bis 20 Procent und daneben einen Alkoholgehalt bis über 20 Procent aufweisen, können unmöglich durch Gährung allein entstanden sein. Thatsächlich werden sie gewinnen, indem man dem Moste noch vor der Gährung

*) Siehe später Capitel Farbstoffe.

Alkohol zusetzt, wodurch bewirkt wird, daß ein Theil des Zuckers unvergohren bleibt; denn die Gährung hört erfahrungsgemäß auf, sowie der Alkoholgehalt circa 20 Procent erreicht. Solche Weine müssen consequenter Weise, wenn auch nicht als gefälscht, doch als Kunstproducte betrachtet und in diesem Bewußtsein genossen werden. Sie sind eben besondere Getränke, die sich auf andere als die angegebene Weise gar nicht bereiten lassen. Der relativ geringe Glyceringehalt derselben steht mit der oben angedeuteten Fabrikationsweise in vollem Einklange.

Zur Herstellung des Champagners wird Most, entweder mit Zucker oder mit Cognac versetzt, unvollständig vergähren gelassen, durch öfteres Abziehen und schließlich mit Hausenblase geklärt und geschönt und der noch nicht ausgegohrene Wein auf Flaschen, die einen Druck von sechs Atmosphären aushalten, abgezogen, nachdem ihm sogenannter Liqueur, d. i. ein Gemenge von gleichen Theilen Weingeist und concentrirter Zuckerlösung, zugesetzt wurde. Statt des Liqueurs wendet man auch Gemische von Glycerin mit Wein und Cognac oder von Muscatelleressenz (auch Kirschwasser oder Madeira) mit Wasser, Weinsäure, Alaun- und Tanninlösung an, Gemische, die man vorher durch Zusatz von Hausenblase geschönt hat. In den Flaschen unterliegt der Wein einer zweiten Gährung, die mit dem Auftreten eines mehr oder weniger großen Bodensatzes verbunden ist. Durch allmähliches Neigen der Flaschen, bis sie endlich senkrecht stehen, und vorsichtiges Lüften des vorher festgebunden gewesenen Korkes wird der Satz, allerdings mit einem Verluste von 25 bis 31 Procent des Weines, entleert. Nun wird abermals mit etwas Liqueur gefüllt und in geschlossenen Flaschen $1^1/_2$ bis $1^3/_4$ Jahre lagern gelassen. Durch diese Behandlung wird bewirkt, daß ein Theil der während der Nachgährung entstandenen Kohlensäure im Weine verbleibt und ihm die Fähigkeit des Moussirens und den prickelnden Geschmack verleiht. Er enthält 6 bis 7 Raumtheile Kohlensäure; der Druck in den Flaschen beträgt 4 bis 5 Atmosphären.

Obstwein. In ähnlicher Weise wie aus dem Safte der Trauben kann man auch aus dem der Aepfel, Birnen, Johannisbeeren u. s. w. Obstwein gewinnen. Ohne Zusatz von Zucker würden diese Säfte einen Wein von höchstens 4 Procent Alkohol liefern, man setzt daher gewöhnlich zu je einem Theile Fruchtsaftes drei Theile 30procentiger Zuckerlösung vor der Gährung oder die entsprechende Menge Alkohol während derselben hinzu.

Im Handel spielt der Obstwein als solcher, da er wenig haltbar ist, keine Rolle. Er pflegt jedoch als Zusatz zum Traubenweine verwendet zu werden. Es ist daher nicht unwichtig, jene Merkmale zu kennen, die Obst- von Traubenwein unterscheiden. In erster Linie ist es das Fehlen der Weinsäure, die größere Menge von Eiweißstoffen und schließlich von Calciumcarbonat in der Asche, welche zur Erkennung von Obstwein dienen können. Durch Zusatz von Aepfel- oder Birnenwein zu Traubenwein würden die ent-

sprechenden Bestandtheile des letzteren in charakteristischer Weise über oder unter das Normale gebracht.

Die mittlere Zusammensetzung von französischem Aepfelwein wurde von Rousseau und Hassall gefunden, wie folgt:

Alkohol 5·35 Procent, Aepfelsäure 0·342, Essigsäure 0·111, Zucker 3·27, Extract 4·75, Asche 0·26. Hingegen war die von Tuschmitt ermittelte durchschnittliche Zusammensetzung von Schweizer Aepfelweinen von der der französischen ziemlich verschieden: Alkohol 7·35, Gesammtsäuren 0·57, Zucker 1·85, Extract 3·53, Asche 0·43.

Die Bierbrauerei. Während der Traubensaft, wie er uns von der Natur geboten wird, als gährbarer Bestandtheil Zucker enthält, müssen andere in den Gährungsgewerben verwendete Pflanzenstoffe, bevor sie der Gährung zugeführt werden, gewissen vorbereitenden Operationen unterworfen werden, die darauf hinzielen, das in ihnen enthaltene Stärkemehl (Amylum) erst in Zucker umzuwandeln. Diese Umwandlung erfolgt durch Aufnahme der Elemente des Wassers seitens des Stärkemehles:

$$\underset{\text{Stärke}}{2\,C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Maltose oder Malzzucker.}}{C_{12}H_{22}O_{11}}$$

Die Wasseraufnahme wird bewirkt, indem man die stärkemehlhältigen Pflanzentheile der Wirkung gewisser nicht organisirter Fermente, besonders der Diastase aussetzt, wie man dies in der Bierbrauerei und in der Branntweinbrennerei thut, oder indem man die isolirte Stärke selbst mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt. Das letztere geschieht indes nur dann, wenn man beim Traubenzucker als Endproduct stehen bleiben will.

Die Diastase ist ein eiweißartiger Körper, welcher sich in der keimenden Gerste und anderen Körnerfrüchten bildet. Geringe Mengen derselben sind, am besten in der Nähe von 60°, imstande, Stärke in die Zuckerart Maltose umzuwandeln, welche dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie der Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die Maltose geht durch die Berührung mit Hefe infolge der Einwirkung eines von der letzten producirten nicht organisirten Ferments, des Invertins, unmittelbar vor der eigentlichen Gährung in Traubenzucker über:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Neben Maltose bildet sich beim Maischen*) eine nicht unbeträchtliche Menge von Dextrin, $C_6H_{10}O_5$. Das Dextrin kann unter gewissen Umständen gleichfalls in gährungsfähigen Zucker übergehen, während es an und für sich nicht vergährbar ist. Nach dem Gesagten werden die Hauptoperationen der Bierbrauerei: 1. das Mälzen oder Keimenlassen der Gerste, 2. das Maischen oder die Bereitung der Bierwürze und 3. die Gährung leicht verstanden werden.

*) So wird die Umwandlung der Stärke in Maltose durch die Diastase gewöhnlich genannt.

Die Ueberführung der Gerste in Malz ist ein unterbrochener Keimproceß. Daß man von allen Getreidearten gerade die Gerste für die Bierbrauerei wählt, hat seinen Grund darin, daß die während des Keimens im Gerstenkorne entstehende Diastase ein ganz besonders kräftig wirkendes zuckerbildendes Ferment ist. Um der Gerste die zum Keimen nothwendige Feuchtigkeit zuzuführen, wird sie 2 bis 7 Tage lang eingeweicht, je nachdem sie jung oder älter ist. Bei dieser Gelegenheit werden die auf dem Wasser schwimmenden tauben und beschädigten Körner abgeschöpft. Sie werden als Abschöpfgerste verfüttert. Die nun folgende Keimung wird dadurch eingeleitet, daß man die geweichte Gerste zu einem 12 bis 15 Centimeter hohen Haufen, den man alle 6 bis 8 Stunden umschaufelt, schichtet. Mit dem Umschaufeln fährt man fort, bis die Oberfläche trocken erscheint. Zu dieser Zeit wird bereits der Keim an jedem Korne als weißer Punkt sichtbar, aus welchem sich mehrere Wurzelfäserchen entwickeln. Die Haufen werden nun höher geschichtet und weniger oft umgeschaufelt. Die Temperatur steigt 6 bis 10° über die der Umgebung, wodurch aus dem Innern des Haufens heraus stärkere Wasserdampfentwicklung und Condensation in den äußeren kälteren Schichten stattfindet: die Gerste »schwitzt«. Die Keime haben nun die Länge einiger Millimeter erreicht und sind ineinander verfilzt. In diesem Stadium muß der Keimproceß durch Dünnerlegen der Haufen, das eine Temperaturerniedrigung herbeiführt, unterbrochen werden, während der wärmeren Jahreszeit 7 bis 10, im Spätherbste 10 bis 16 Tage nach seinem Beginn. Das Product, das Grünmalz, wird auf einem dem Luftzuge ausgesetzten Getreideboden in 3 bis 5 Centimeter dicker Schichte unter häufigem Umrühren getrocknet, die Würzelchen, soweit sie nicht selbst abfallen, durch Treten mit Holzschuhen oder durch Maschinen von den Körnern abgelöst und vermittelst einer Wurfmaschine gesondert. So erhält man das »Luftmalz«, welches bereits zur Herstellung gewisser lichter Biersorten verwendet werden kann. Meist aber wird es einer Temperatur von 30 bis 40°, später von 50 bis 100° ausgesetzt, wodurch es in »Darrmalz« übergeht. Je nach der Temperatur ist das Darrmalz lichtgelb, bernsteingelb oder braun. Man erhält in der Regel aus 100 Theilen Gerste 80 bis 83 Theile Darrmalz. Die nachfolgenden mittleren Procentzahlen geben ein beiläufiges Bild der Zusammensetzung des Malzes: Wasser 11·8, eiweißartige Substanzen 11, Fett 2·39, Zucker 0·95, Dextrin 7·07, Stärke 51·58, Holzsubstanz u. dgl. 12·50, Asche 2·48 Procent.

Nun wird das Malz geschrotet und durch Behandeln mit warmem Wasser von 60 bis 65°, das »Maischen«, die Bierwürze dargestellt. Man maischt entweder nach der Infusionsmethode, bei welcher die ganze Maische durch Aufgießen von heißem Wasser eine bestimmte Temperatur annimmt, ohne daß irgend eine Portion derselben bis zum Sieden erhitzt wurde, oder nach dem Decoctions- oder Kochverfahren, wobei ein Theil des Malzes in der Braupfanne bis zum Sieden erhitzt und zum

übrigen Malzschrot hinzugefügt wird, bis die richtige Maischtemperatur erreicht ist. Durch das Maischen wird die Stärke in Zucker übergeführt, und zwar nicht, wie man früher geglaubt hat, in Traubenzucker, sondern in Maltose. Daneben entsteht, wie bereits bemerkt, eine ansehnliche Menge von Dextrin, welches auch im fertigen Biere zum größten Theile unverändert vorgefunden wird. Die entstandene Maltose sammt Dextrin löst sich in dem beim Maischen verwendeten Wasser auf, während der größte Theil der zuckerfreien Substanz des Malzes, circa 25 bis 30 Procent als Treber, ein wertvolles Futtermittel, ungelöst zurückbleibt.

Die Zusammensetzung der Würze ist je nach der Art des zu brauenden Bieres verschieden. Es enthalten im Durchschnitte 100 Theile Wiener Würze nach W. Schulze 9·6 Theile fester Substanz, wovon 4·42 auf Maltose, 3·37 auf Dextrin, 0·67 auf eiweißartige Substanz, 0·17 auf Asche und 0·91 auf sonstige Bestandtheile kommen.

Die von den Trebern abgeseihte Würze gelangt in die Kochpfanne, wo sie unter Zusatz von $1^1/_2$ bis 3 Theilen Hopfen auf je 100 Theile ursprünglichen Malzes gekocht wird. Dadurch werden die Eiweißstoffe zur Gerinnung gebracht und als unlöslich abgeschieden, ein Vorgang, der durch den Gerbsäuregehalt des Hopfens sehr befördert wird, die wertvollen Bestandtheile des Hopfens, das Hopfenharz und das Hopfenaroma in die Würze gebracht und diese selbst concentrirt. Die gekochte Würze wird vom Hopfen getrennt und in den »Kühlschiffen« bis auf die für die Gährung geeignete Temperatur, d. i. 7 bis 12° bei Unter-, 12 bis 15° bei Obergährung, gebracht. Die Kühlschiffe sind 18 bis 24 Cm. tiefe, längliche, viereckige Gefäße von Holz oder besser von Metall. Zur Beförderung der Abkühlung wird die Würze umgerührt und vermittelst Windflügeln ein kräftiger Luftdruck erzeugt. In modernen Brauereien wendet man auch für die sogenannte Nachkühlung eigene, vermittelst kalten Wassers oder Eis betriebene Kühlvorrichtungen an.

Die abgekühlte Würze wird in die Gährbottiche gefüllt und für je 100 Liter derselben 0·5 bis 0·6 Liter Hefe zugesetzt. Manche Biere, so das belgische Faro und Lambic, werden ohne Hefezusatz der Selbstgährung überlassen. Durch Regelung der Temperatur der Würze hat man es in der Hand, Unter- oder Obergährung herbeizuführen. Erstere liefert ein Bier von größerer Haltbarkeit, letztere ein schnell trinkbares Product. Das erste Stadium der Gährung, die Hauptgährung, tritt bald nach dem Zusatz der Hefe ein und verläuft unter Bildung neuer Hefe und freiwilliger Temperaturerhöhung verhältnißmäßig stürmisch. In der darauf folgenden Periode, während der Nachgährung, wird noch immer Maltose in Alkohol und Kohlendioxyd umgewandelt, findet aber kein stärkeres Hefewachsthum mehr statt, das Bier klärt sich. Während der stillen Gährung endlich ist die Hefebildung ganz sistirt und findet die langsame Zersetzung von nur kleinen Maltosemengen und, wie man allgemein annimmt, auch die theilweise

Umwandlung von Dextrin in Maltose durch noch vorhandene Diastase statt. Durch die Gährung nimmt der Gehalt an Maltose ab, da sich von dieser etwa die Hälfte als Kohlendioxyd verflüchtigt, der Rest aber in Alkohol umgewandelt wird. Wenn man den Zuckergehalt der Würze vermittelst des Saccharometers, d. i. ein Aräometer, auf dessen Scala Zuckerprocente aufgetragen sind, ermittelt hat, so findet man daher bei fortgesetzten Messungen während der Gährung sich stetig vermindernde Saccharometeranzeigen. Die Differenz der ursprünglichen und der Saccharometeranzeige nach der Gährung, dividirt durch die Saccharometeranzeige vor der Gährung, gibt einen Wert, der um so größer ausfällt, je mehr von der ursprünglichen Maltose vergohren ist. Man nennt ihn den scheinbaren Vergährungsgrad.

Nach beendigter Hauptgährung, d. i. nach 7 bis 10 Tagen, ist aus der Bierwürze Jungbier oder grünes Bier geworden. Nach eingetretener Klärung ist es reif zum Fasse oder »fässig«. Die Nachgährung findet auf dem Fasse im Lagerkeller statt. Sie gibt sich durch Auftreten eines feinen weißen Schaumes am Spundloche kund. Nach beendigter Nachgährung werden die Fässer locker verspundet und so den Sommer über lagern gelassen. Vor dem Ausschanke müssen sie einige Tage fest verspundet bleiben, damit sich das während der noch immer stattfindenden stillen Gährung bildende Kohlendioxyd im Biere ansammelt und ihm den beliebten prickelnden Geschmack verleiht. Man pflegt wohl auch, um eine stärkere Kohlensäureentwicklung herbeizuführen, für je einen Hektoliter Bier 4—6 Liter Grünbier, welches sich im Stadium der Hauptgährung oder des Kräusens befindet, zuzusetzen und 3 bis 4 Tage fest zugespundet zu halten, bis die Hefe vollständig zu Boden gesunken ist. Solches Bier nennt man gekräustes Bier.

Neben dem Gerstenmalze werden zur Herstellung gewisser Biersorten auch andere stärkemehlhältige Rohmaterialien, wie Reis, Weizen, Mais, Kartoffelstärke und selbst auch Kartoffelzucker verwendet. Der Zusatz von Stärke als solcher, sowie der von Zucker, verändert das Mengenverhältniß der Bierbestandtheile und damit den Charakter des Bieres und wird daher allgemein als verwerflich betrachtet. Gegen die Verwendung anderer Cerealien als Gerste läßt sich kaum etwas einwenden, wenn den Consumenten die Kenntniß der Provenienz des Bieres nicht vorenthalten wird. Alle sogenannten Weißbiere (Gose) werden aus Weizenmalz oder einem Gemenge von diesem und Gerstenmalz durch Obergährung gewonnen. Sie moussiren stark, sind trübe von Hefetheilchen und besitzen einen säuerlichen Geschmack.*) Da die Diastase des Malzes genügt, um auch eine größere Menge Stärke, als im Malz enthalten ist, in Maltose umzuwandeln, pflegt man nicht selten dem Malz auch ungemälzte Gerste zuzusetzen. Dies geschieht beispielweise bei den schon erwähnten belgischen Bieren.

---

*) Zu den immer seltener werdenden obergährigen Bieren gehört auch das durch seinen sauren Geschmack bekannte westphälische Altbier, welches aus reinem Gerstenmalz bereitet wird.

Die sonstigen gangbaren Biersorten werden unterschieden als Schenkbiere (Winterbiere) mit dem geringsten, als Lager- oder Sommerbiere mit etwas größerem Alkoholgehalte, als Exportbiere (Bock- und Doppelbier), die noch mehr Alkohol enthalten, und endlich als alkoholreichste Sorten, Porter und Ale. Man verwendet zu ihrer Darstellung um so stärkere Würzen, je mehr Alkohol das fertige Bier enthalten soll. Nachstehende Tabelle gibt ein Bild der durchschnittlichen Zusammensetzung dieser verschiedenen Biere.

	Schenkbier	Lagerbier	Exportbier	Ale
Wasser	91·81	90·71	88·72	88·52
Kohlensäure	0·228	0·218	0·245	0·213
Alkohol . . . Volumprocente	3·206	3·679	4·066	5·164
Extractstoffe	4·988	5·612	7·227	6·321
Eiweißstoffe	0·811	0·491	0·710	0·730
Zucker	0·442	0·872	0·900	0·884
Dextrin und Gummi	0·924	4·390	—	—
Milchsäure	0·116	0·128	0·166	0·325
Glycerin	0·202	0·218	—	—
Asche	0·200	0·223	0·267	0·273

Daneben mögen noch Erwähnung finden das sogenannte Malzextract mit 2·58 Volumprocent Alkohol und 7·86 Procent Extractstoffen und die Braunschweiger Mumme mit 3·60 Procent Alkohol und 47·60 Procent Extractstoffen. Das bereits erwähnte Lambic mit 6·07 Procent Alkohol und 3·13 Procent Extractstoffen ist das alkoholreichste Bier unter allen.

Verfälschungen des Bieres werden im allgemeinen nicht so häufig angetroffen, als im großen Publicum angenommen wird. Relativ am häufigsten von den hierhergehörigen Proceduren trifft man noch den theilweisen Ersatz des Malzes durch die bereits erwähnten Surrogate. Mitunter kommt ein Zusatz von Zuckercouleur*) behufs Färbung des Bieres vor. Er ist an und für sich unschädlich, wird jedoch als unreell betrachtet. Die mehr oder minder helle Farbe des Bieres sollte nur dadurch hervorgerufen sein, daß man Malz verwendet, welches bei niedrigerer oder höherer Temperatur gedörrt ist. Da der Hopfen ein verhältnißmäßig theueres Material ist, wird wohl mitunter von unsoliden Bierbrauern versucht, an seiner Stelle andere bitter schmeckende Pflanzen zu verwenden. Als Hopfensurrogate wurden mitunter sogar intensiv giftige Substanzen vorgefunden. So die Kockelskörner, welche das giftige Pikrotoxin, $C_{12}H_{14}O_5$, die Krähenaugen, welche die beiden Gifte Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, und Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, und die Herbstzeitlose, welche Colchicin, $C_{22}H_{25}NO_6$, enthält. Wohl nicht unschädlich, wenn auch nicht außerordentlich giftig sind Zusätze wie Aloë, Quassiasalz, und

*) d. i. gebrannter Zucker.

jedenfalls schwindelhaft die Verwendung von Enzianwurzel, Bitterklee und Wermuthkraut. Endlich soll auch als giftiges Hopfensurrogat Pikrinsäure im Biere vorgefunden worden sein. Die Verwendung der genannten giftigen Hopfensurrogate wäre verbrecherisch und dumm zugleich. Denn gerade diese werden von einem geübten Chemiker durch ihre charakteristischen Löslichkeitsverhältnisse und auffallenden Reactionen leicht erkannt. Einzelne der anderen genannten Surrogate sind, wenn überhaupt, mit den jetzigen Mitteln der analytischen Chemie doch nur schwierig nachzuweisen.

Die Liqueure sollen hier nur kurze Erwähnung finden. Sie werden durch Zusatz von Wasser, Zucker, sowie riechenden und specifisch schmeckenden Pflanzenstoffen zu fuselfreiem Alkohol gewonnen. Ihr Alkoholgehalt schwankt von etwa 26 bis 29 Volumprocenten, der Zuckergehalt von 28 bis 47 Procent, die Extractivstoffe, welche durch die verwendeten Pflanzenmaterialien hineingelangen, von 0·1 bis 3·5 Procent. Ihr specifisches Aroma und ihren Geschmack erhalten sie entweder bloß durch Zusatz von Zucker und ätherischen Oelen, z. B. Kümmel- oder Anisöl, oder dadurch, daß man die Pflanzensubstanzen wie Kümmel- und Anissamen, Wachholderbeeren, Pfefferminze, Orangeschalen, bittere Mandeln u. dgl., ferner die Wurzeln von Calmus, Enzian, Zittwer, Wermuth, endlich Nelken, Zimmt, Vanille mit Alkohol übergießt und durch längeres Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 50° extrahirt. Man unterscheidet feine Liqueure (Rosoglio) und ordinäre oder Aquavite. Die bis zur ölartigen Consistenz mit Zucker versetzten werden als Crême, diejenigen, welche Fruchtsäfte enthalten, als Ratafia bezeichnet. Zur Bereitung der letzteren Art von Liqueuren werden die verschiedenartigsten Früchte verwendet: Kirschen, Ananas, Erdbeeren, Himbeeren u. s. w. An Stelle des Zuckers verwendet man wohl auch Glycerin. Um den Liqueuren ein schöneres Aussehen zu verleihen, werden sie gefärbt: Roth durch Sandelholz und Cochenille, gelb durch Safflor und Curcuma, blau durch Indigcarmin, grün durch Mischen von Gelb und Blau oder auch durch Blattgrün (Chlorophyll), violett durch Mischung von Roth und Blau,*) braun durch gebrannten Zucker (Zuckercouleur). Daß an Stelle der ätherischen Oele künstlich hergestellte Fruchtäther verwendet werden, ist gelegentlich schon früher bemerkt worden.

Die Spiritusfabrikation. Aus den bis jetzt besprochenen gegohrenen, demnach alkoholhältigen Getränken aus Trauben- oder Obstwein oder Bier, läßt sich der darin enthaltene Alkohol durch Destillation leicht gewinnen. Thatsächlich erhält man auf diese Weise in Frankreich etwa 400.000 Hektoliter jährlich an 60procentigen Alkohol, indem man schlechteren Wein, die Weintreber und das Weingeläger destillirt. Der so gewonnene Weingeist kommt bekanntlich als Cognac in den Handel. Wenn

*) Die Anwendung von Theerfarben, wie Fuchsin, Anilinviolett u. dgl. ist in Oesterreich und einigen anderen Staaten gesetzlich untersagt, im deutschen Reiche nur so weit gestattet, als diese Farben nicht giftig sind.

es sich jedoch um die Darstellung so großer Mengen Alkohol handelt, wie sie jetzt in den verschiedenen Gewerben, in der Lackfirnißfabrikation, zum Ausziehen der Alkaloide aus diversen Pflanzentheilen, in der Theerfarbenindustrie zur Darstellung von Chloroform und Chloralhydrat u. s. w. consumirt werden, muß ein Rohmaterial verarbeitet werden, das in großen Massen und billig zu beschaffen ist. Als solches bieten sich alle stärkemehlführenden Früchte und Wurzelknollen dar, hauptsächlich aber die Kartoffel und der Mais. Roggen wird nur zur Herstellung von zum Genusse bestimmtem Alkohol, des Kornbranntweines, Reis zur Gewinnung des Aracs verwendet. Allerdings muß hier das Stärkemehl in gährungsfähigen Zucker verwandelt werden, bevor man die Gährung einleiten kann, während jene Materialien, die von vorneherein Zucker enthalten, wie Traubensaft, Kirschsaft, der gegohren das Kirschwasser, Pflaumensaft, der den Zwetschkenbranntwein oder Sliwovitz, Zuckerrohrmelasse, die den Rum liefert, ohne vorbereitende Operation vergohren und destillirt werden können.

Im Wesentlichen gleicht das Verfahren der Spiritusfabrikation dem bereits geschilderten Brauverfahren, nur wird schließlich der Alkohol durch Destillation unter Anwendung der Savalle'schen oder Siemens'schen Colonne von Wasser und von Fuselöl mehr oder minder vollkommen getrennt.

Die Ueberführung der Stärke in Maltose, die »Verzuckerung« derselben, erfolgt hier wie dort durch die Wirkung der Diastase, die man in Form von Malz, den gedämpften, zerkleinerten, auf 65° C. abgekühlten Kartoffeln zusetzt. Das Dämpfen der Kartoffeln, d. i. die Einwirkung von Wasserdampf von drei Atmosphären, ist unbedingt nothwendig, da sie die Stärke in Zellen eingeschlossen enthalten, deren Wände für die Diastase undurchlässig, die Verzuckerung verhindern würden. Durch das Dämpfen werden die Stärkekörner in einen eigenthümlich gequollenen Zustand übergeführt, in welchem sie von der Diastase überhaupt leichter angegriffen werden, und die Zellwände jener incrustirenden Substanzen — man nennt sie Pectinkörper — die sie undurchlässig machen, beraubt. Diese Veränderung der Stärke und der stärkeführenden Zellen nennt man das Aufschließen des Stärkemehls. Figur 224 zeigt das mikroskopische Bild eines Schnittes einer Kartoffel vor, Figur 225 nach der Dämpfung. Die mechanische Zerkleinerung der gedämpften Kartoffel hat den Zweck, die Zellwände zu zerreißen und hierdurch die Verzuckerung bei der nachfolgenden Einwirkung der Diastase zu beschleunigen. Das in der Branntweinbrennerei verwendete Brennmalz unterscheidet sich vom Braumalz bloß durch seinen größeren Gehalt an Diastase, der ja auch nothwendig ist, da man mit einer relativ kleinen Menge Malz eine große Menge Stärke verzuckern muß. Die Kartoffel*) wird zu einer Zeit verwendet, wo sie am stärkereichsten ist (No-

*) Wir sprechen hier vorzugsweise von der Kartoffelspiritusfabrikation, weil ja diese den allergrößten Theil des in Verkehr befindlichen Alkohols liefert.

vember bis Februar). Für je 100 Theile roher Kartoffeln setzt man der Maische $4^{1}/_{2}$ Theile Malz hinzu und, wenn sie bis auf 22 bis 23° C. abgekühlt ist, 1 bis 2 Liter breiiger Oberhefe oder $^{3}/_{4}$ bis 1 Kilogramm Preßhefe. Nach 4 bis 6 Stunden tritt regelmäßige Gährung ein, die je nach der Temperatur mehr oder weniger rasch verläuft. Die unlöslichen Partikelchen der Maische werden während der Gährung gehoben und bilden eine Decke, deren Aussehen und Verhalten einen Schluß auf den Verlauf

Fig. 224.

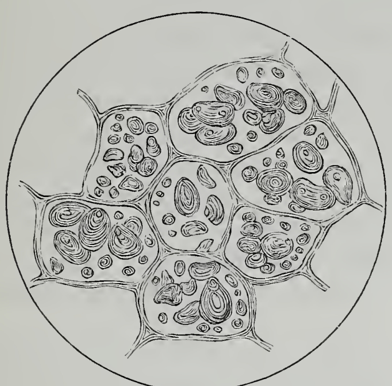
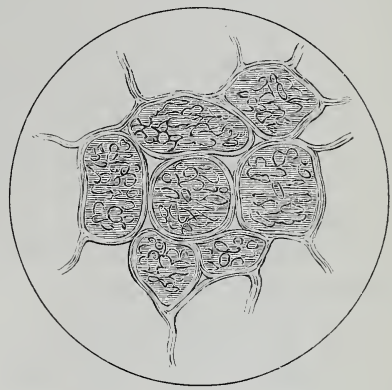
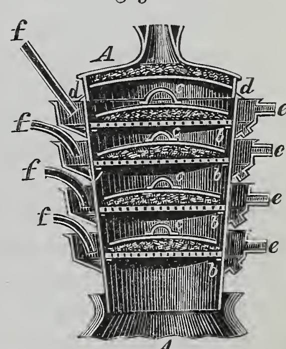


Fig. 225.



der Gährung zu ziehen gestattet. Man spricht von einer Gährung »mit wälzender«, mit »sich blähender«, mit »durchbrochener Decke«, von einer Gährung »unter der Decke«, von einer Gährung »ohne Decke«. Befriedigend verläuft die Gährung nur in den beiden ersten Fällen.

Fig. 226.



Nach beendigter Gährung ist die Maische **weingar** geworden und kann der Destillation unterworfen werden. Bedient man sich hierzu einer einfachen, aus Blase, Helm, Kühlapparat und Vorlage bestehenden Vorrichtung, so erhält man bloß einen ziemlich viel Wasser enthaltenden Alkohol als Destillat, während bei Anwendung von Dephlegmatoren, wie wir sie gelegentlich der Steinkohlentheerverarbeitung kennen gelernt haben, sofort ein starker Spiritus erhalten wird; das so gewonnene Product ist der Rohspiritus. Er enthält außer Aethylalkohol noch eine Reihe von Homologen desselben: primären Propylalkohol, Isobutylalkohol, Amyl-, Hexyl-, Octylalkohole u. s. w.; außerdem, wenn zur Entfuselung Kohle verwendet wurde, Aldehyd. Bei nochmaliger Rectification des Rohspiritus geht mit dem Vor=

laufe der Aldehyd, mit dem Nachlaufe ein Gemenge der Homologen des Aethylalkohols, das sogenannte Fuselöl, über. Zum Genusse bestimmter Branntwein soll möglichst fuselfrei sein; denn wirkt schon der reine Alkohol, allerdings erst in größerer Menge giftig, so genügen schon verhältnißmäßig geringe Mengen Fusel zur Hervorrufung von Vergiftungserscheinungen und bei längerer Zeit andauernder regelmäßiger Einverleibung zur vollständigen Zerrüttung des Organismus. Durch bloße Destillation gelingt es nicht, den Fusel vollständig zu entfernen. Ein vollkommenes Entfuselungsverfahren ist überhaupt bis nun unbekannt. Relativ am besten hat sich noch die Anwendung von frisch ausgeglühter, bis auf Haselnußgröße zerkleinerter Kohle von Birken und Föhren, wohl auch Torf- und Knochenkohle bewährt. Figur 226 stellt den Falkmann'schen Entfuselungsapparat dar, bestehend aus einem Gefäße A mit den durchbrochenen Böden b, auf welchen je eine mit Deckel c bedeckte Kohlenschicht sich befindet. Das Ganze ist durch den Hut d abgeschlossen, welcher hohl und an seiner inneren Begrenzung siebartig durchlöchert und mit einer Kohlenschicht gefüllt ist. Das Gefäß ist äußerlich mit einer Kühlvorrichtung versehen, deren Wasser durch die Röhren f zu- und durch e abfließt. Das Ganze wird zwischen Destillirblase und Colonne eingeschaltet. Zur Entfuselung von 40 Hektoliter 80procentigen Rohspiritus genügen 100 Kilogramm Kohle.

Ein Kilogramm Stärkemehl sollte theoretisch 1 Liter 71·6 volumprocentigen Alkohols liefern, gibt aber in der Praxis im Maximum 1 Liter 60procentigen Alkohols.

Wie allen Alkoholen, kommt auch dem Aethylalkohol eine eigenthümliche physiologische Wirkung, die berauschende, zu. Jeder Rausch ist eine acute Alkoholvergiftung. Größere Mengen Alkohol, längere Zeit hindurch dem menschlichen Organismus zugeführt, bewirken weitgehende Veränderungen sowohl im Nervensysteme als auch in den anderen Organen. Demzufolge machen sich als Folge des chronischen Alkoholismus allerlei nervöse Störungen, Schwäche des Gedächtnisses, Zittern und schließlich jene Erscheinungen bemerkbar, die unter dem Namen »Säuferwahnsinn« bekannt sind. Damit Hand in Hand verläuft die fettige Degeneration edler Organe, namentlich des Herzens und der Leber, und eine verderbliche Herabsetzung der Thätigkeit des Verdauungsapparates. Die Statistik weist ein stetiges Anwachsen des Alkoholmißbrauches nach, so daß diese Frage schließlich große sociale Bedeutung gewonnen hat, umsomehr als die Folgen des unmäßigen Alkoholgenusses sich nicht bloß an dem betreffenden Individuum, sondern auch an seiner Nachkommenschaft zu zeigen pflegen. Es ist bekannt, daß die Kinder von Alkoholikern in der Regel nicht gesund, namentlich oft mit Epilepsie behaftet sind. Nicht wenige unter den Hygienikern wollen den Alkohol als Genußmittel vollständig ausschließen. Die von Amerika ausgegangene Temperanzbewegung zielt nach dieser Richtung. Nach Anderen ist ein mäßiger Alkoholgenuß nicht als schädlich zu betrachten. Bei welcher Grenze er an-

fängt, schädlich zu werden, läßt sich im allgemeinen nicht feststellen. Es hängt dies von der jeweiligen Constitution des betreffenden Individuums ab. Die geschilderten verderblichen Wirkungen kommen den Alkoholen in verschiedenem Maße zu, dem Methylalkohol weniger, dem Amylalkohol beiweitem mehr als dem Aethylalkohol. Wenn schon, wie es scheint, der Genuß alkoholischer Getränke nicht mehr auszurotten ist, sollte wenigstens dahin gewirkt werden, daß dieselben vollkommen frei von dem giftigen Fusel seien.

Die Branntweinbrennerei steht in der innigsten Beziehung zur Landwirtschaft, nicht bloß weil ihr Rohmaterial aus Bodenproducten besteht, sondern auch, weil die durch Destillation entgeistete Maische, die Schlempe, ein sehr wertvolles Viehfutter ist. Sie enthält alle Nährstoffe, die in dem ursprünglichen Rohproducte enthalten waren, ausgenommen die Stärke, die demselben in Form von Alkohol entzogen worden ist. Unter den heutigen Verhältnissen ist der Bestand einer Brennerei nur bei gleichzeitig betriebener Viehzucht denkbar.

Während bei der Weinbereitung, Bierbrauerei und Branntweinbrennerei die Hefe nur das Mittel bildet, aus Zucker, beziehungsweise Stärke, Alkohol zu gewinnen, beschäftigt sich ein besonderer Zweig der Gährungsgewerbe, die Preßhefefabrikation, mit der Erzeugung der Hefe als Hauptproduct. Die beträchtliche Menge Hefe, die sich beim Bierbrauen bildet, ist zu anderen Zwecken als zur Hervorrufung alkoholischer Gährung, ihres bitteren Hopfengeschmackes wegen, der ihr nicht gut benommen werden kann, ohne ihre Wirksamkeit zu beeinträchtigen, nicht verwendbar.

Für die Erzeugung einer guten Hefe hat sich folgende Vorschrift bewährt: Man maischt einen Theil Gerstenmalzschrot mit drei Theilen Roggenschrot auf die gewöhnliche Weise ein und setzt kalte dünne Schlempe hinzu, bis die günstigste Gährtemperatur erreicht ist; hierauf auf je 100 Kilogramm Schrot 0·5 Kilogramm Natriumcarbonat und 0·35 verdünnte Schwefelsäure und bringt schließlich die Maische vermittelst Hefe in Gährung. Während diese in vollem Gange ist, wird die Hefe abgeschöpft und durch ein leinenes Filter geschlagen. Nur die feineren Hefezellen gehen durch, die gröberen Theile bleiben auf dem Filter zurück. Die durchgegangene sehr trübe Flüssigkeit läßt man absetzen und preßt den Absatz, bis er die Consistenz eines steifen Teiges besitzt. Gewöhnlich setzt man, angeblich wegen der besseren Entwässerung, 4 bis 10 Procent Kartoffelstärke zu. In unreeller Waare ist von Stärke bis zu 24 Procent vorgefunden worden. Zur Entwässerung der Hefe kann man sich auch der saugenden Wirkung poröser Unterlagen, auf denen man sie ausbreitet, der Centrifugen und endlich der Filterpressen, die überhaupt bei Filtrationen im Großen vielfach verwendet werden und die wir später bei der Zuckerfabrikation noch näher kennen lernen sollen, bedienen. Aus 100 Kilogramm Roggen und der zugehörigen Menge Malzschrot werden 15 bis 16 Kilogramm fertiger Hefe gewonnen. Diese enthält

nur einen geringen Theil der Nährstoffe der Rohmaterialien, so daß auch die bei der Preßhefefabrikation abfallende Schlempe als gutes Viehfutter verbraucht werden kann. Es ist kaum nöthig, zu bemerken, daß man den Alkohol, welcher bei der Hefeerzeugung entsteht, nicht verloren gibt.

Die Tauglichkeit von Preßhefe wird geprüft, indem man beobachtet, ob sie Zuckerlösung rasch und vollständig in Gährung bringt.

Die Brodbäckerei hat den Zweck, die Nährstoffe der Cerealien in eine leichtverdauliche, den Appetit reizende Form zu bringen. Würde man sich damit begnügen, das Mehl mit Wasser zu einem Teige anzukneten und etwa, wie es nach der Bibel die Juden in der Wüste gethan, bei gewöhnlicher Temperatur trocknen zu lassen, so würde man ein fade schmeckendes, schwer verdauliches Product erhalten, schwer verdaulich darum, weil die Stärkekörner darin sich in nicht gequollenem Zustande und überdies von schwer löslichen Membranen umschlossen vorfinden. Würde der Teig be höherer Temperatur, etwa bei der Siedhitze des Wassers getrocknet, so ging zwar die Stärke in den gequollenen Zustand über, sie würde »verkleistert«, aber auch dieses Product wäre ohne Wohlgeschmack, dicht und hart, und weil die Zellwände, welche die Stärkekörner einschließen, noch größtentheils unversehrt sind, gegenüber den Stoffen, die im menschlichen Körper die Verdauung herbeiführen, sehr widerstandsfähig. Bei noch höherer Temperatur, deren volle Wirkung sich indes nur an der Oberfläche des Teiges zeigt, erhält man ein Gebäck von der Beschaffenheit des Schiffszwiebacks, welcher zwar seinem Zwecke entsprechend sehr haltbar aber steinhart, durchaus keine Delicatesse und nicht gerade leicht verdaulich ist. Rührt man jedoch unter den Teig etwas Hefe oder Sauerteig, so wird alkoholische und daneben auch Milchsäuregährung eingeleitet. Die Kohlensäure, durch die zähe Beschaffenheit des Teiges am Entweichen verhindert, bildet Hohlräume in demselben und verleiht ihm eine schwammartige Beschaffenheit. Ein Theil der aus der Stärke entstandenen Maltose, das gebildete Glycerin und die Milchsäure verändern den Geschmack in günstiger Weise und man erhält nun, wenn man den gegohrenen Teig bäckt, durch die höhere Temperatur die Stärke in ihre löslichere Form überführt und die Zellen zum Bersten bringt, ein wohlschmeckendes, leicht verdauliches Nahrungsmittel. Ueberdies werden durch die beim Backen stattfindende oberflächliche Röstung des Teiges jene ihrer chemischen Natur nach kaum bekannten Producte erzeugt, die der Rinde des Brotes ihren eigenthümlichen, beliebten Geschmack verleihen. Der Alkohol, der während der Gährung des Teiges entsteht, entweicht beim Backen zum großen Theile und kommt daher nicht in Betracht. Näher auf die Brotbäckerei einzugehen, scheint, da sie ja allgemein bekannt ist, zum Theile überflüssig, zum Theile ist es, soweit es sich um die Behelfe der Massenerzeugung von Brot und die dabei gebrauchten Misch- und Knetvorrichtungen und Oefen handelt, mit Rücksicht auf den beabsichtigten Umfang dieses Werkes nicht thunlich. Hingegen sollen noch einige Daten bezüglich der Ausbeute an

Brod, bezüglich seines Nährwertes und der Prüfung seiner Beschaffenheit hier Platz finden.

Man rechnet gewöhnlich aus je 100 Kilogramm Mehl, je nach der Beschaffenheit desselben, 125 bis 135 Kilogramm Brod. Das Brod enthält, gleichgiltig ob frisch oder altbacken, 40 bis 50 Procent Wasser. Die Annahme, daß der Uebergang aus dem eigenthümlich weichen Zustande des frischen in den krümeligen des altbackenen durch Wasser bedingt sei, ist nach den Versuchen von Boussingault irrig. Den eigentlichen Grund dieser Erscheinung vermochte man bis nun nicht zu erforschen. Die eigentlich nährenden Brodbestandtheile sind im Mittel: 40 Procent Stärke, 6·5 Procent eiweißartiger Stoffe, 9 Procent Dextrin und lösliche Stärke, 2 bis 4 Procent Zucker und 1 bis 2 Procent Asche neben geringen Mengen (meist unterhalb 1 Procent) Fett. Selbstverständlich variirt die Zusammensetzung des Brodes bei verschiedenen Sorten innerhalb gewisser Grenzen. Da bei der Herstellung feinen, weißen Mehles die unterhalb der Schale liegenden, an Eiweiß (Kleber) reichen Schichten der Getreidekörner als Schrot und weniger weißes Mehl beseitigt werden, enthält das feine Weißbrod weniger von diesem wertvollen Nahrungsstoffe als das Schwarzbrod. Hingegen ist es, weil die unverdauliche Cellulose der Schalen bei ihm nur in geringer Menge vorhanden ist, leichter verdaulich als dieses. Bei der Ermittelung des Nährwertes des Brodes werden neben dem Wassergehalte die soeben angeführten Substanzen ihrer Menge nach bestimmt.

Etwaige Zusätze von Mineralsubstanzen zum Mehle, von Alaun u. dgl. zeigen sich in dem größeren Aschegehalt des Brodes. Zusätze geringwertiger Mehlsorten werden auf mikroskopischem Wege ermittelt durch Beobachtung der einer jeden Frucht eigenthümlichen Form und Größe der Stärkekörner und des Aussehens der Gewebselemente.

Die Fabrikation des Essigs und der Essigsäure aus Alkohol schließt sich naturgemäß an die Spiritusbrennerei an. Während bei der Gewinnung der Essigsäure durch trockene Destillation des Holzes die Säure als Zersetzungsproduct einer sehr complicirt zusammengesetzten Verbindung, der Holzsubstanz auftritt, und zwar zufolge eines Processes, den zu erklären bisher weder gelungen ist, noch auch ernstlich versucht wurde, beruht die Darstellung der Essigsäure aus Aethylalkohol auf einer einfachen Oxydation. Im Kleinen läßt sich diese Umwandlung sehr anschaulich durch die Wirkung von Platinmohr auf Alkohol demonstriren. Das Platinmohr, äußerst fein vertheiltes Platin, besitzt erwiesenermaßen die Fähigkeit, Sauerstoff an der Oberfläche seiner Partikelchen zu verdichten und ihn an oxydable Körper abzugeben, Tropft man nun Alkohol auf Platinmohr bei Gegenwart von Luft, so macht sich freiwillige Erwärmung und der charakteristische erstickende Geruch des Acetaldehyds, $C_2 H_4 O$, bemerkbar. Aber nur der

geringste Theil des Aldehyds gelangt zur Wahrnehmung; die beiweitem größte Menge oxydirt sich sofort zu Essigsäure.*)

Zu dieser Oxydation des Aethylalkohols eignen sich auch eine ganze Anzahl anderer Oxydationsmittel. Zur technischen Essigfabrikation bedient man sich jedoch eines oxydirenden Agens von ganz eigener Art, eines Pilzes, des Micoderma aceti, der die Fähigkeit besitzt, aus der Luft Sauerstoff aufzunehmen und ihn an Alkohol zu übertragen, welcher dabei in Essigsäure übergeht. Die Essiggährung von Alkohollösungen vollzieht sich auch ohne besonderes Zuthun, beim bloßen Stehen an der Luft, aus welcher Keime des Essiggährungspilzes in die Flüssigkeit gelangen. Darauf beruht ja das Sauerwerden des Weines und des Bieres. Und so wurde auch wirklich und wird noch jetzt nach der älteren Methode Essig, d. i. eben eine verdünnte Essigsäurelösung, dargestellt, der je nach dem verwendeten Ausgangsmateriale als Weinessig, Obstessig, Bier-, Malz- oder Getreideessig, Branntweinessig und Essig aus Zuckerrüben unterschieden wird.

Behufs Bereitung des Weinessigs werden Eichenholzfässer, die durch Ausdämpfen gereinigt und mit siedendem Essig eingesäuert wurden, die sogenannten Mutterfässer, mit je einem Hektoliter Wein beschickt und jede Woche 10 Liter Wein hinzugefügt, bis die Fässer zu $^2/_3$ gefüllt sind. Vierzehn Tage nach Zugabe der letzten Weinpartien ist gewöhnlich aller Wein in Essig übergegangen. Man zieht die Hälfte auf Lagerfässer ab und fährt mit dem Weinzusatze zum Reste in der beschriebenen Weise fort. So kannt ein »Mutterfaß« Jahre hindurch zur ununterbrochenen Essigfabrikation dienen, bis endlich die Entfernung des sich ansammelnden Hefenabsatzes, Weinsteins u. s. w. nothwendig wird, worauf das Mutterfaß wieder brauchbar ist.

Selbstverständlich kann man in dieser Weise auch andere alkoholhältige Materialien, als gerade Wein, in Essig umwandeln. Die Essigbildung geht jedoch hier relativ langsam vor sich, hauptsächlich weil die Berührungsfläche zwischen Luft und Flüssigkeit, sowie auch die zugeführte Luftmenge an sich keine genügend große ist. Dieser Uebelstand ist be der Schnellessigfabrikation vermieden, indem man die in Essig umzuwandelnde Flüssigkeit, das »Essiggut«, in Tröpfchen zertheilt und einen continuirlichen Luftstrom, dessen Richtung der der fallenden Flüssigkeitstropfen entgegengesetzt ist, zuführt. Die Essigständer, in denen die Essigbildung erfolgt, sind Gefäße aus Eichenholz mit drei Böden, von denen der mittlere und oberste siebartig durchlöchert sind. Auf dem mittleren Siebboden, der etwa 30 Centimeter über dem unteren liegt, wird eine Lage ausgelaugter, getrockneter Buchenholzspäne gebracht und mit erwärmtem fertigen Essig übergossen, den man 24 Stunden darüber stehen läßt. Dies hat den Zweck, dem Essiggährungspilze Gelegenheit zur Ansiedelung auf den Hobelspänen zu geben.

---

*) Siehe Seite 527, 534.

Das Essiggut wird auf den obersten Siebboden, der sich ungefähr 20 Centimeter unterhalb des Randes des Essigständers befindet, aufgegossen. Durch die Löcher dieses Siebbodens sind Schnüre gezogen, welche durch Knoten am Durchfallen gehindert sind. Sie saugen die Flüssigkeit auf und lassen sie in Tropfen über die darunter befindlichen Hobelspäne laufen. Die nöthige Luft wird durch sechs Löcher, die schräg nach abwärts rings in die Wand des Fasses oberhalb des untersten Bodens gebohrt sind, zugeführt und entweicht, nachdem sie die Schichte der Hobelspäne passirt hat, durch eine Anzahl von Glasröhren, die in größere Bohrlöcher des obersten Siebbodens eingesetzt, mit ihren oberen Mündungen über das Niveau der dort befindlichen Flüssigkeit emporragen. Ist die Essigbildung im Gange, so

Fig. 227.

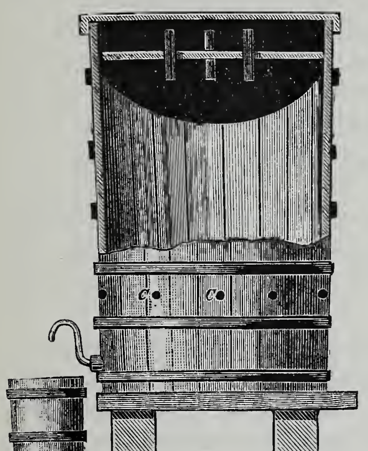
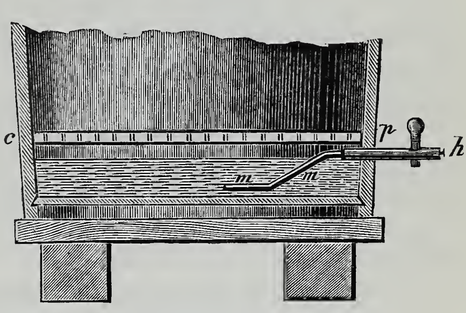


Fig. 228.



tritt freiwillige Erwärmung bis auf 36° ein. Ein solcher Essigständer ist in Figur 227 und 228 abgebildet.

Gewöhnlich gelangt das aus dem ersten Essigständer abfließende Essiggut in einen zweiten und fließt von da, wenn der ursprüngliche Alkoholgehalt 4 Procent nicht überstieg, als fertiger Essig ab.

Die zur Herstellung des Essiggutes gebräuchlichste Mischung besteht aus 2 Raumtheilen Branntwein von 50 Procent Tralles, 4 Raumtheilen Essig, 12 Raumtheilen Wasser und als Nahrung für den Essigpilz, einem kleinen Zusatze von Roggenmehl und Kleie. Die Temperatur der Essigstube soll 20—24° betragen. Mit Berücksichtigung eines etwa 10procentigen Verlustes, der infolge der Verdunstung von Alkohol, Aldehyd und Essigsäure eintritt, liefert 1 Hektoliter Branntwein von 50 Procent 13 Hektoliter 3procentige Essigsäure.

Das beschriebene Schnellessigverfahren erleidet in der Praxis hie und da unwesentliche Modificationen, auf die hier nicht weiter eingegangen wird. Der Billigkeit des Transportes wegen ist es vortheilhafter, hochprocentigen Essigsprit (Essigessenz) darzustellen, der erst vor dem Gebrauch passend verdünnt wird.

Zur Prüfung des Essigs auf seinen Säuregehalt bedient man sich des maßanalytischen Verfahrens. Man setzt einer abgemessenen Menge der Probe eine Spur Phenolphtaleïn zu, welches die Eigenschaft besitzt, bei Gegenwart auch nur der geringsten Menge freien Alkalis intensiv roth zu werden. Fügt man nun solange Normallauge*) hinzu, bis nach dem Mischen die Flüssigkeit eben deutlich roth erscheint, so ist die Essigsäure durch das Alkali gerade neutralisirt. Je 1 Kubikcentimeter der Normallauge, der zur Neutralisation nothwendig war, zeigt 0·06 Gramm Essigsäure, $C_2H_4O_2$, an. Der rascheren Ausführung wegen benützt man eigene Essigprüfer oder Acetimeter. Es sind dies getheilte Glascylinder, auf deren Scala zu unterst sich der Nullpunkt befindet, bis zu welchem man sie mit dem zu prüfenden Essig füllt. Neutralisirt man in diesem Cylinder unter öfterem Umschwenken die Flüssigkeit vollkommen mit Normallauge und liest sodann den Flüssigkeitsstand an der Scala ab, so erfährt man hierdurch den Gehalt an Essigsäure in Gewichtsprocenten. Will man vermittelst dieses Apparates Essigsprit prüfen, so muß dieser je nach seinem wahrscheinlichen Gehalte vorher auf das 10- bis 20fache verdünnt und dann geprüft werden. Die Scalenangabe ist in diesem Falle mit 10, beziehungsweise 20 zu multipliciren.

Außer zur Herstellung alkoholischer Getränke, des Alkohols selbst, zur Brodbereitung, zur Fabrikation des Essigs, hat man die Gährungserscheinungen noch zu manchen anderen Zwecken sich nutzbar zu machen gewußt. Die Veränderungen, welche Kraut, Rüben, Gurken u. dergl. beim Säuern erfahren, sind nichts anderes als die Folgen einer fast reinen Milchsäuregährung. Die n-Buttersäure, welche man zur Darstellung der bereits einmal genannten Fruchtäther benöthigt, wird durch Gährung von milchsaurem Kalk unter dem Einflusse einer specifischen Pilzart gewonnen. Die Bildung der Milchsäure und die der Buttersäure erfolgt nacheinander in einer Operation, wenn man zu einer Aufkochung von 5 Kgr. Stärke in 60 Liter Wasser 60 Gramm Malz, in 2 Liter Milch verrührt, 1 Kgr. fein verschnittenes Fleisch und 2 Kgr. Kreide hinzufügt und einige Wochen bei circa 30° unter zeitweiligem Umrühren stehen läßt. Durch die Diastase des Malzes wird die Stärke in Maltose, diese weiterhin in Traubenzucker umgewandelt, welcher durch den Milchsäuregährungspilz in Milchsäure, $CH_3.CHOH.COOH$, übergeführt wird. Diese vergährt durch den Buttersäuregährungspilz in dem durch das Calciumcarbonat der Kreide neutral gehaltenen Gemenge zu normalem

---

*) Enthaltend 40 Gramm NaOH pro Liter.

buttersauren Calcium. Die zu diesen Gährungen nothwendigen specifischen Pilzarten gelangen als Keime aus der Luft in die Mischung und entwickeln sich hier unter günstigen Bedingungen weiter. Würde keine Kreide zugesetzt, so bliebe der Proceß bei der Milchsäuregährung stehen, da das Buttersäure-ferment in sauren Flüssigkeiten nicht gedeiht.

Es läßt sich nicht vermeiden, daß außer dem Pilz der Milchsäure- und Buttersäuregährung auch andere Fermente in die Mischung gelangen, welche die Bildung der ihnen eigenthümlichen Stoffwechselproducte veranlassen. So entsteht neben der Buttersäure immer eine ansehnliche Menge normaler Capronsäure.

Das Sauerwerden von Milch beruht ausschließlich auf Milchsäure-gährung, auf Kosten des in der Milch enthaltenen Milchzuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Bringt man jedoch den gewöhnlichen Hefepilz in die Milch, so verfällt der Milchzucker der geistigen Gährung und es entsteht eine Flüssigkeit, welche Alkohol und Kohlendioxyd enthält. Auf diese Weise wird von den Kirgisen aus Stutenmilch Kumys und aus Kuhmilch Kefir erzeugt. Die Behauptung, daß diese aus Milch erhaltenen geistigen Flüssigkeiten der Tuberculose gegenüber als Heilmittel wirken, ist zum mindesten sehr optimistisch.

So erwünscht das Eintreten der Gährung für die Zwecke der Gährungsgewerbe ist, muß man in vielen anderen Fällen darauf bedacht sein, die Ansiedlung und das Wachsthum all' der mikroskopischen Pilzarten, welche organische Substanzen in der mannigfachsten Weise durch ihren Lebensproceß zerstören, sie der Gährung, der Fäulniß, der Verwesung entgegenführen, zu verhindern. Es geschieht dies durch verschiedene Conservirungsmethoden. Die Conservirung von Nahrungsmitteln und Holz ist demnach als eine der Gährungsindustrie entgegengesetzte gewerbliche Thätigkeit anzusehen.

Nach dem, was uns über die Vegetationsbedingungen der organisirten Fermente bereits bekannt ist, können wir uns die hauptsächlichsten Momente, welche bei der Hintanhaltung der Fermentation*) zu beachten sind, construiren. Die Pilze und die Keime derselben können durch höhere Temperatur getödtet, oder sie können durch entsprechende Abkühlung in ihrer Entwicklung gehemmt werden. Die sauerstoff- oder luftbedürftigen Pilzarten (Aërobien) werden durch Luftabschluß an der Entfaltung ihrer Wirksamkeit gehindert. Da alle organisirten Gährungs- und Fäulnißerreger zu ihrem Gedeihen mehr oder weniger des Wassers benöthigen, führt auch Austrocknung zur Conservirung der betreffenden Objecte. Endlich kann man denselben Zweck auch durch Zusatz von Substanzen erreichen, die sich den Pilzen gegenüber als Gifte verhalten. Solche »antiseptische« Mittel sind: Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Borsäure, Phenol, Salicylsäure, Kupfer- und Quecksilbersalze und Gemische, welche eine oder die andere dieser Substanzen enthalten:

*) d. i. aller durch den Lebensproceß organisirter Fermente bedingten Erscheinungen.

Kreosot, die Rauchgase, die bei nicht ganz vollkommener Verbrennung von Holz entstehen, Theer u. dgl. Und wirklich sehen wir das eine oder das andere dieser Conservirungsverfahren schon seit uralter Zeit in Gebrauch.

Die Nahrungsmittel werden, um sie länger unverdorben zu erhalten, in kühlen Räumen untergebracht und sie würden dem Verderben unzweifelhaft beliebig lange widerstehen, wenn wir imstande wären, die Temperatur in billiger Weise auf die Dauer sehr niedrig zu halten. Den Beweis hierfür liefern die Ueberreste vorweltlicher Thiere (Mammuth), die man, im sibirischen Eise eingeschlossen, in vollkommen unverwestem Zustande vorgefunden hat. Das Fleisch dieser Thiere hat demnach viele tausende Jahre der Fäulniß widerstehen können nur durch die niedrige Temperatur, der es dauernd ausgesetzt war. Die Fortschritte auf dem Gebiete der künstlichen Kälteerzeugung haben es ermöglicht, mit Erfolg die Einfuhr von frischem Fleische aus Amerika und Australien nach Europa zu versuchen. Das Fleisch wurde auf den Transportschiffen, bereits zertheilt und in trockene Säcke eingenäht, in Räumen aufgehängt, welche durch Kälteerzeugungsmaschinen auf eine Temperatur von + 2 bis 3° gehalten wurden. Es gelangte auch wirklich nach mehrwöchentlicher Transportdauer in vollkommen genießbarem und schmackhaftem Zustande nach England. In England pflegt man Fische, namentlich Lachse, in Eis zu verpacken, um sie aus den nördlichen Gegenden Englands und Schottlands nach London zu bringen.

Kühl gehaltene Nahrungsmittel verderben jedoch wieder, wenn man sie der gewöhnlichen Temperatur aussetzt. Durch die Kälte sind die in ihnen bereits unvermeidlicherweise enthaltenen Pilzkeime nicht getödtet, sondern nur an ihrer Entwicklung gehemmt worden. Sie vegetiren weiter, sowie die Temperatur über eine gewisse Grenze gestiegen ist; und selbst wenn sie durch die Kälte vernichtet worden wären, würde der Zersetzungsproceß infolge des Eindringens neuer Keime unter günstigen Umständen wieder in Gang kommen. Die sicherste Conservirungsmethode, wenn von der Benützung antiseptischer Mittel, die ja meist nicht unschädlich sind, vorläufig abgesehen wird, besteht in der Tödtung aller bereits vorhandenen Fermente und ihrer Sporen durch hohe Temperatur und Verhinderung einer nachträglichen Infection durch hermetischen Luftabschluß. Dies ist das Wesen der Appert'schen Conservirungsmethode, welche, mehr oder weniger modificirt, jetzt sehr ausgedehnte Anwendung findet.

Die zubereiteten Speisen werden in möglichst stark eingekochtem Zustande in Blechbüchsen gebracht, so daß diese fast ganz davon angefüllt sind. Hierauf wird ein Deckel mit kleiner Oeffnung aufgelöthet, die Büchse mit heißer Brühe ganz angefüllt, die Oeffnung durch Löthung geschlossen und das Ganze im Kochsalzbade bis zu vier Stunden auf 110° erhitzt. Nach dem Abkühlen erscheinen die flachen Böden der Büchsen infolge eingetretener Contraction des Inhaltes nach innen gewölbt. Sie bauchen sich jedoch nach auswärts, wenn infolge mangelhafter Manipulation nach längerer Aufbewahrung Fäulniß

und damit auch Gasentwicklung eintritt. An diesem Merkmale lassen sich die guten und die schlechten Büchsen unterscheiden. Nach einem ähnlichen Verfahren werden die unter dem Namen Corned Beef bekannten amerikanischen Fleischconserven hergestellt, und auch das Uebergießen des noch heißen Fleisches mit Fett oder Paraffin nach dem Vorschlage von Redwood ist eine Abart des Appert'schen Verfahrens.

Die Methode des Austrocknens von Fleisch, um es haltbar zu machen wird bekanntlich seit jeher von den Eingeborenen Nord- und Südamerikas und Südafrikas angewendet. Das sorgfältig entfettete und in dünne Streifen geschnittene Fleisch wird, um die Feuchtigkeit aufzusaugen, mit Mehl bestreut und an der Sonne getrocknet. Es bildet dann eine biegsame, lederartige, nicht fäulnißfähige Masse, in Nordamerika Pemmikan, in Südamerika Tassajo, in Südafrika Biltongue genannt. Diese Art der Fleischconservirung hat sich in Europa wegen der dem Trocknen ungünstigen klimatischen Verhältnisse bisher keinen Eingang verschafft.

Die verschiedenen Sorten von Fleischzwieback, welche hergestellt werden, indem man Weizen- oder Roggenmehlteig mit dem wässerigen Extract entfetteten Fleisches oder mit Liebig'scher Fleischextractlösung zubereitet und bei niedriger Temperatur bäckt, besitzen kaum einen größeren Nährwert als das verwendete Mehl, da nur hauptsächlich der im kochenden Wasser unlösliche Eiweißstoff des Fleisches ernährend wirkt. Diese vom physiologischen Standpunkte vielfach begründete Behauptung steht allerdings im Widerspruche mit der allgemein verbreiteten Meinung, daß die wässerigen Lösungen der im Fleische enthaltenen löslichen Verbindungen, in verdünntem frischbereiteten Zustande als Fleischsuppen, in höchst concentrirter Form als Liebig'sches Fleischextract bekannt besonders wertvolle Nahrungsmittel bilden. Hingegen muß zugegeben werden, daß sie ähnlich wie Kaffee, Thee u. s. w. anregend auf gewisse, bei der Ernährung in Betracht kommende Nervenfunctionen wirken und somit ein nicht zu unterschätzendes Genußmittel sind.

Das Einsalzen oder Pöckeln des Fleisches wirkt hauptsächlich durch die große Menge von Kochsalz, die dabei angewendet wird und vielleicht auch dadurch conservirend, daß dieses dem Fleische Wasser entzieht. Das Räuchern hemmt durch die im Rauche enthaltenen phenolartigen Substanzen die Fäulniß. Es ist dem Einsalzen vorzuziehen, da hierbei nicht wie bei jenem die erwähnten wertvollen löslichen Fleischbestandtheile verloren gehen.

Wie die meisten freien Säuren besitzt auch die schwefelige Säure und die Essigsäure conservirende Wirkung. Erstere dürfte trotz des dahin zielenden Vorschlages von Lamy in der Conservirungstechnik kaum ernstliche Beachtung finden, hauptsächlich, weil unvermeidlicherweise Reste von SO_2 im Fleische verbleiben und, mit demselben genossen, nachtheilig wirken. Der fäulnißwidrigen Eigenschaften der Essigsäure hingegen bedient man sich bekanntlich in der Küche schon sehr lange.

Vorzügliche Antiseptica sind Borsäure und Salicylsäure, ihr Zusatz zu Nahrungsmitteln ist jedoch als hygienisch bedenklich gefunden worden.

Aehnliche Principien wie bei der Conservirung von Nahrungsmitteln haben auch in der Holzconservirungstechnik Anwendung gefunden. Indes

müssen hier einige specifische Eigenschaften des Holzes berücksichtigt werden. Die Holzsubstanz an sich ist nur sehr wenig veränderlich. Was sie der Fäulniß hauptsächlich zugänglich macht, sind die Saftbestandtheile. Die Entfernung derselben ist daher die erste Bedingung, wenn man haltbares Holz gewinnen will. Vor allem muß es zu einer Zeit gefällt werden, wo es die geringste Menge Saft enthält, d. i. im Winter bis spätestens März. Läßt man die Bäume mit den Zweigen bis ins Frühjahr hinein liegen, so schlagen sie wieder aus, und zwar auf Kosten des im Holze enthaltenen Saftes, dessen Menge auf diese Weise verringert wird. Sehr vortheilhaft ist es, die Hölzer mit kaltem oder siedendem Wasser und am zweckmäßigsten unter Anwendung von Wasserdampf auszulaugen und dann zu trocknen.

Ein als Carbonisation bekanntes Conservirungsverfahren bezweckt die äußerste Holzschichte durch oberflächliche Verbrennung in eine Schichte antiseptisch wirkender Kohle zu verwandeln. Größere Verbreitung als dieses Verfahren hat die Imprägnirung des Holzes, namentlich Eisenbahnschwellen, mit fäulnißwidrigen Substanzen gefunden. Nach Kyan's Methode wird das Holz je nach seiner Dicke 4 bis 18 Tage in einer $^1/_2$procentigen Sublimatlösung liegen gelassen. Das Verfahren ist wegen der Giftigkeit des Sublimats für Hölzer, die zur Herstellung von Wohngebäuden oder Treibhäusern u. dgl. dienen sollen, nicht verwendbar. Nach Burnett werden Eisenbahnschwellen mit einer einprocentigen Chlorzinklösung, nach Scheden mit einer Lösung von essigsaurem Zink, nach Rottier mit Kupfervitriol oder Kupferammoniumsulfatlösung imprägnirt. Recht wirksam hat sich das Creosotiren der Eisenbahnschwellen gezeigt. Die Methode von Payne, Imprägnirung mit Eisenvitriol und darauffolgend mit Schwefelcalcium, von Buchner und Eichthal, aufeinanderfolgende Imprägnirung mit Eisenvitriol und Wasserglas, und von Ransome, Sättigung mit Wasserglas und dann mit Säure, bezwecken gleichzeitig Conservirung und Herabsetzung der Entzündlichkeit des Holzes durch die in den Poren sich bildenden Niederschläge von Schwefeleisen, Gyps, Ferrosilicat und Kieselsäure.

Alle diese Imprägnirungsmethoden leiden selbst, wenn man Anwendung von Druck zu Hilfe nimmt, an dem Uebelstande, daß die Imprägnirungsflüssigkeiten das Holz nur schwierig vollkommen durchdringen. Einen Fortschritt nach dieser Richtung bedeutet die Conservirungsmethode von Boucherie. Die Bäume werden sofort nach der Fällung mit der Schnittfläche in die Imprägnirungsflüssigkeiten, welche auch Farbstofflösungen sein können, gestellt und so bewirkt, daß diese Lösungen allmählich von unten bis in die feinsten Verzweigungen nach oben aufsteigen. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der Verdunstung des Wassers von den Blättern aus. Es entsteht dadurch, wenn das Eindringen von Luft verhindert ist, in den Gefäßen des Stammes ein luftverdünnter Raum, in welchem der äußere Luftdruck ohne besonderes Hinzuthun die Imprägnirungsflüssigkeit einpreßt.

Die Zuckerarten und Kohlehydrate.

Bei Besprechung der Gährungserscheinungen haben wir, allerdings flüchtig, einige Verbindungen kennen gelernt, welche direct oder nach einer vorhergegangenen chemischen Umwandlung, die wesentlich in der Aufnahme von Wasser besteht, der alkoholischen Gährung fähig sind: den Traubenzucker, $C_6H_{12}O$, die Maltose und den Milchzucker, beide von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$, und die Stärke $C_6H_{10}O_5$. Diese Verbindungen gehören einer wichtigen Classe organischer Körper an, wichtig nicht bloß wegen jener gewerblichen Verwendungen, die wir kennen gelernt haben, sondern noch mehr durch die Rolle, die wir sie im Haushalte der Natur spielen sehen. Die Pflanzenphysiologie lehrt uns neben Anderem, daß die Pflanze unter den ersten Producten ihres Stoffwechsels unter Beihilfe von Wasser aus dem Kohlendioxyd des Luftmeeres durch eine Art von Reduction Stärke erzeugt. Die Werkstätte dieser Synthese in der Pflanze, des Aufbaues einer Verbindung wie Stärke, die unzweifelhaft weit complicirter zusammengesetzt ist, als man nach ihrer empirischen Formel vermuthen sollte, aus so einfachen Substanzen, wie Kohlendioxyd und Wasser, sind die grünen Blätter und in ihnen jene Zellen, welche den grünen Pflanzenfarbstoff, Chlorophyll, enthalten. Wo kein Chlorophyll vorhanden ist und unter Umständen, welche die Bildung desselben verhindern, entsteht keine Stärke. Wir vermögen diese Verbindung, die an sich unlöslich ist, außerhalb des Pflanzenorganismus in eine lösliche Modification, die indes noch alle wesentlichen Eigenschaften der Stärke zeigt, und wir vermögen sie durch die Wirkung von Fermenten und verdünnten Säuren, wie wir gesehen haben, in Maltose und diese in Traubenzucker umzuwandeln, Körper, die in ihren Eigenschaften von der Stärke schon ziemlich weit entfernt sind. Erwägen wir nun, daß man Traubenzucker und andere Zuckerarten fast ausnahmslos in jeder Pflanze vorfindet, und ferner, daß wir im Pflanzenkörper Stärke in Organen antreffen, in denen sie sich nachweislich nicht gebildet hat, wohin sie nur durch Wanderung gelangt sein kann, und zwar durch die Zellwände hindurch, was seinerseits wiederum voraussetzt, daß die an sich feste und unlösliche Stärke in den flüssigen, gelösten Zustand übergegangen sein muß, so gelangen wir zu dem Schlusse, daß jene Veränderungen, die wir an der Stärke künstlich hervorrufen können, der Uebergang in lösliche Stärke und weiterhin in Zuckerarten, sich auch in der Pflanze abspielen müssen. Gewisse Pflanzenorgane besitzen anscheinend auch die Fähigkeit, die löslichen Umwandlungsproducte der Stärke wieder in diese zurückzuverwandeln. Eine Metamorphose der letzten Art ist auf künstlichem Wege bis nun nicht herbeigeführt worden. Es ist im höchsten Grade wahrscheinlich, daß aus der Stärke von der Pflanze die ganze Unzahl von Verbindungen, die man in ihr vorfindet, indirect gebildet wird. Nach unserer Kenntniß von den Veränderungen, die die Stärke außerhalb des Pflanzenkörpers zeigt, können wir allenfalls noch verstehen, wie sich aus ihr,

oder den ihr entstammenden anderen Kohlehydraten, durch Oxydation Oxalsäure, $C_2O_4H_2$, und ihre Homologen, etwa Bernsteinsäure, aus dieser vielleicht monohydroxylirte Bernsteinsäure oder Aepfelsäure und dihydroxylirte Bernsteinsäure oder Weinsäure und ähnliche andere Pflanzensäuren bilden können, wie aber aus ihr Fett, Eiweiß, die unzähligen stickstoffhältigen Pflanzenbasen (Alkaloide) entstehen können, hat man bisher nicht zu ergründen vermocht.

Ebenso dunkel war bis vor kurzem die Art der Entstehung der Stärke aus Kohlendioxyd und Wasser. Man wußte wohl seit Langem, daß die grünen Pflanzentheile Kohlendioxyd aufnehmen und Sauerstoff ausscheiden, und war daher berechtigt, die synthetischen Vorgänge in denselben im Großen und Ganzen als Reductionsprocesse, als Reactionen, bei welchen dem CO_2 Sauerstoff entzogen und Wasserstoff zugeführt wird, anzusehen.

Die Gleichung:

$$6CO_2 + 5H_2O = C_6H_{10}O_5 + 6O_2$$

gibt diesem Gedanken in der allgemeinsten Form Ausdruck, ohne daß damit behauptet werden soll, daß sich die Bildung der Stärke in so einfacher Weise und direct aus CO_2 und H_2O vollziehe. Neuere Forschungen weisen vielmehr darauf hin, daß das Kohlendioxyd in erster Linie zu Formaldehyd, H_2CO, dem Aldehyd der Ameisensäure, reducirt wird:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO + O_2.$$

Von diesem Körper aber weiß man, daß er im hohen Maße die Fähigkeit besitzt, sich bei Berührung mit geringen Mengen von Salzen, Basen, Säuren selbst bei Berührung mit Wasser zu polymerisiren und zu condensiren, d. h. durch Zusammentritt mehrerer Molecüle sich in complicirtere Verbindungen umzuwandeln. Ein solches Polymerisationsproduct ist z. B. das Trioxymethylen, $C_3H_6O_3$. Diese Verbindung steht dem Formaldehyd noch sehr nahe. Sie läßt sich schon durch Erhitzen in denselben zurückverwandeln. Durch Berührung mit Kalkwasser, Bleioxyd oder Magnesiumoxyd erleidet der Formaldehyd eine andere im höchsten Grade merkwürdige Condensation. Es entstehen direct mehrere Zuckerarten der Zusammensetzung, $C_6H_{12}O_6$, offenbar durch Zusammenlagerung von 6 Molecülen Formaldehyd. Wegen der Wichtigkeit, die sie bei der künstlichen Synthese der Zuckerarten beansprucht, sei hier erwähnt, daß sich unter diesen aus Formaldehyd entstehenden Zuckern, welche als Formose bezeichnet wurden, auch eine Zuckerart vorfindet, die α Acrose, die auch auf einem anderen Wege künstlich erhalten wurde. Darf man nun annehmen, daß durch einen ähnlichen Vorgang in der Pflanzenzelle der unzweifelhaft darin auftretende Formaldehyd, statt in Zucker, in Stärke umgewandelt wird? Die vorliegenden Experimente gestatten bisnun nicht diese Frage in bejahendem Sinne zu beantworten. Vielleicht ist Zucker das erste Umwandlungsproduct, das aber kaum entstanden, in Stärke übergeführt wird. So viel ist wenigstens festgestellt, daß das grüne Blatt, im Sonnenlichte innerhalb einer Zuckerlösung lebend, Stärke zu bilden vermag

offenbar nur aus dem Zucker. Anderseits ist nachgewiesen, daß eine dem Formaldehyd sehr nahestehende Substanz, das Methylal, $H_2C<\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$, im Chlorophyllorgane der Pflanze, direct in Stärke überzugehen vermag. Wie dem auch sei, dieser Zweig der chemischen Forschung ist auf einem Punkte angelangt, von dem aus man die baldigste Lösung dieses fundamentalen Problems der Pflanzenphysiologie erwarten darf.

Eine andere in die Classe der Kohlehydrate gehörige Verbindung, für das Leben der Pflanze ebenso wichtig wie die Stärke und die Zuckerarten, ist die Cellulose, $C_6H_{10}O_5$, der Hauptbestandtheil der Wandungen jener mikroskopischen Zellen, aus denen die Pflanzen aufgebaut sind, namentlich aber der verholzten Gewebe. Daß die Cellulose zu den Zuckerarten in sehr enger Beziehung steht, folgt schon daraus, daß sie, wenn auch bewieitem schwieriger als die Stärke, durch die Wirkung kochender verdünnter Säure in Dextrose übergeht.

Nicht minder bedeutungsvoll als für das Leben der Pflanze sind die Kohlehydrate und die Zuckerarten für das der Thiere, nur gewissermaßen im entgegengesetzten Sinne. Sie dienen hier nicht wie dort zum Aufbaue der Organe, eine Function, die in der thierischen Nahrung nur dem Eiweiß und Fettstoffen zukommt, sondern sie dienen gerade durch ihren vollständigen Zerfall, durch ihre Oxydation zu Kohlendioxyd und Wasser, als Wärmequelle für den thierischen Körper. Demselben Zwecke dient, was hier nebenbei bemerkt sei, das Fett in den Nahrungsmitteln, soweit es nicht als solches in dem Thierkörper abgelagert wird.

Nach dieser Excursion in das angrenzende Gebiet der Physiologie kehren wir wieder auf unseren rein chemischen Standpunkt zurück. Die Bezeichnung Kohlehydrate, die ursprünglich auch die Zuckerarten umfaßte, ist aus einem, wenn auch auffallenden, doch nur äußerlichen Moment in der Zusammensetzung dieser Körper abgeleitet. Sie enthalten Sauerstoff und Wasserstoff in demselben relativen Atomverhältnisse, wie diese Elemente im Wasser vorkommen und können in diesem Sinne als Hydrate des Kohlenstoffes betrachtet werden. Es wäre jedoch sehr gefehlt zu glauben, daß solche oder überhaupt irgend welche Verbindungen aus einer directen Vereinigung von Kohlenstoff und Wasser hervorgehen könnten.

Es ist in den letzten Jahren fast nur durch die Bemühungen eines einzigen Mannes, des genialen Emil Fischer, gelungen, eine ganze Anzahl von Gliedern dieser Gruppe ohne Beihilfe der schaffenden Kraft des Pflanzenorganismus synthetisch darzustellen. Nur Schritt für Schritt auf vielfach verschlungenen Wegen gelangte er an das Ziel. Wir werden, nachdem uns die Eigenschaften der Zuckerarten genauer bekannt geworden sind, den Fischer'schen Zuckersynthesen noch näher zu treten Gelegenheit haben.

Man unterscheidet drei Gruppen von Kohlehydraten: die eigentlichen Zuckerarten, die Körper der Stärke- und Cellulosegruppe und die Gummi-

arten, die beiden letzteren von der empirischen Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$. Die Zuckerarten selbst zerfallen in die Monosaccharide oder Glycosen $C_6H_{12}O_6$, in die Disaccharide, Saccharosen oder Biosen $C_{12}H_{22}O_{11}$ und in Polysaccharide, welche, je nachdem sie dreimal, viermal, fünfmal u. s. w. sechs Kohlenstoffatome enthalten, als Triosen, Tetrosen, Pentosen u. s. w. bezeichnet worden sind, nicht ganz zweckmäßig, weil diese Bezeichnungsart zu Mißverständnissen führen kann.

Bevor Fischer bei seinen Forschungen in der Zuckergruppe eine ganze Anzahl neuer Monosaccharide, zum Theile solche, die sich in der Natur bisher nicht vorgefunden haben, kennen lehrte, zählte man zu den Glycosen den Traubenzucker oder die Dextrose, den links drehenden Fruchtzucker, Lävulose oder Fructuose, die Galactose und die Sorbinose. Durch Fischer wurden seit 1886 noch bekannt: die inactive*) Fructuose, l. Mannose, i. Mannose, d. Mannose, l. Glucose und i. Glucose. Zu den Saccharosen gehören der Rohrzucker, der Milchzucker, die Maltose, die Trehalose und Melezitose. Zu den Polysacchariden zählt man die Raffinose, $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$ und das Lactosin, $C_{36}H_{62}O_{31}$. Zu den Kohlehydraten der allgemeinen empirischen Formel, $C_6H_{10}O_5$ gehört die Stärke, das Inulin, das Glycogen und die Cellulose, zu den Gummiarten das Dextrin, die natürlichen Gummi- und Schleimarten.

Erst in den letzten Jahren wurde die Zusammensetzung einiger theils zu den Glucosen gerechnet, theils ihnen nach der angenommenen Formel nahe stehender Verbindungen berichtigt. Es sind dies die Arabinose und Xylose, beide $C_5H_{10}O_5$. Da sie fünf Kohlenstoffatome im Molecül enthalten, so zählt man sie einer eigenen Gruppe bei, der der Pentosen. Den Pentosen schließt sich als homologe Zuckerart die Ramnose oder Methylpentose $C_6H_{12}O_5 + H_2O$ an.

Bei den Zuckerarten der Glycosegruppe hat die synthetische Methode der natürlichen Entstehung dieser Verbindungen gegenüber in gewissem Sinne einen Vorsprung gewonnen. Es ist Fischer gelungen, Verbindungen vom Charakter der Glycosen herzustellen, die nicht bloß wie die natürlichen sechs oder fünf, sondern zum Theile weniger, zum Theile mehr Kohlenstoffatome enthalten. Zu diesen neuentdeckten Zuckerarten gehören die Triosen $C_3H_6O_3$, die Tetrosen $C_4H_8O_4$, die Heptosen, und zwar Mannoheptose, Glucoheptose, Galaheptose und Fructuoheptose, $C_7H_{14}O_7$, die Octosen, und zwar Mannoctose und Glucoctose, $C_8H_{16}O_8$, und die Mannononose $C_9H_{18}O_9$.

Die der Gruppe der Disaccharide, der Stärke und Gummiarten angehörigen Verbindungen gehen durch Aufnahme von Wasser schließlich vollständig in Glycosen über. Diese Umwandlungen werden, wie wir im Gährungscapitel gesehen haben, durch Fermente oder durch Kochen mit verdünnten Säuren

*) In den nachfolgenden Auseinandersetzungen werden die Abkürzungen l., i., d., für dextra rechts, laevus links und inactiv gebraucht werden. Die Bedeutung dieser Bezeichnungsart wird erst später klar werden.

bewirkt. Wir wissen bereits, daß die Stärke unter diesen Umständen in Maltose und Dextrin übergeht und diese weiterhin in Dextrose übergeführt werden. Das Inulin wird durch Aufnahme der Elemente des Wassers, durch »Hydrolyse« schließlich in Lävulose umgewandelt und ähnliche Umwandlungen erleiden die Cellulose, das Dextrin, die Gummi- und Schleimarten. Der Rohrzucker zerfällt schon bei halbstündigem Kochen mit sehr verdünnten Mineralsäuren in ein Gemenge von gleichen Theilen Dextrose und Lävulose: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$.

Durch dieselbe Gleichung läßt sich die Umwandlung des Milchzuckers zu Dextrose und Galactose, der Maltose, Trehalose und Melezitose und zu zwei Molecülen Dextrose darstellen.

Allen Kohlehydraten, soweit sie in Wasser löslich sind, kommt die Eigenschaft der optischen Activität zu, oder sie bestehen doch, wenn sie anscheinend inactiv sind, aus Verbindungen gleicher Antheile von entgegengesetzt optisch-activen Verbindungen. Diese Eigenschaft der Kohlehydrate hat in der Praxis eine wichtige Anwendung gefunden. Aus der Stärke der Rechtsdrehung, welche die Auflösung einer gewogenen Menge eines rohrzuckerhältigen Materials bei bestimmter Länge der durchstrahlten Flüssigkeitsschichte der Ebene des polarisirten Lichtes ertheilt, kann der Rohrzuckergehalt des untersuchten Objectes (Rübensaft, fertiges Zuckerfabrikat u. dgl.) bestimmt werden (Saccharimetrie).

Von den Eigenschaften, speciell der Glycosen, mögen hier nur noch die wichtigsten hervorgehoben werden: Sie sind sämmtlich in Wasser leicht löslich, von süßem Geschmack und nicht unzersetzt flüchtig. Beim Erhitzen schmelzen sie, verlieren bei höherer Temperatur je ein Molecül Wasser und verwandeln sich so in Anhydride der Formel $C_6H_{10}O_5$. Bei noch stärkerem Erhitzen entweichen Dämpfe von Kohlenwasserstoffen, von Aceton, Propionaldehyd, Methylalkohol u. s. w. und bleibt eine aufgeblähte glänzende Kohle zurück. Ihre Lösungen werden durch starke Basen gebräunt und sind imstande, aus alkalischen Silberlösungen das Silber als spiegelnden, am Glase haftenden Ueberzug zu fällen. Thatsächlich beruht hierauf eine Methode der Versilberung des Glases. Sie vermögen auch andere Reductionswirkungen auszuüben. So z. B. aus einer alkalischen, weinsaures Alkali enthaltenden Kupfervitriollösung (Fehling'scher Lösung) beim Kochen rothes Kupferoxydul auszuscheiden. Man benützt dieses Verhalten zur quantitativen Bestimmung dieser Zuckerarten. Durch Versuche ist ein- für allemal die Beziehung des Gewichtes des gefällten Kupferoxyduls, respective des ihm entsprechenden metallischen Kupfers und dem Gewichte jener Glycose, die seine Fällung hervorgerufen hat, bestimmt worden. Man kann daher aus den diesbezüglichen Tabellen, wenn man die Kupfermenge kennt, welche man aus dem durch die gewogene Menge der Probe niedergeschlagenen Kupferoxydul gewonnen hat, jederzeit erfahren, wie viel von der Glycose in der Probe enthalten war. Diese Bestimmung läßt sich auch maßanalytisch ausführen. Man ermittelt,

wie viel von der Lösung der gewogenen Probe in einer bekannten Menge Wasser nothwendig ist, das Kupfer aus einem bestimmten Volum Fehling-scher Lösung soweit auszufällen, daß die ursprüngliche blaue Farbe derselben nicht mehr sichtbar und kein gelöstes Kupfer mehr nachzuweisen ist. Bedient man sich dabei einer titrirten Fehling'schen Lösung, d. h. einer solchen, von der man weiß, wie viel Gramme jeder Glycose sie zur Ausfällung des Kupfers in einem bestimmten Volum benöthigt, so ist es klar, daß eben diese Menge Zucker in dem verbrauchten Volum der Probelösung enthalten war. Daraus ergibt sich durch Umrechnung die Menge des Zuckers in der ganzen Lösung, somit in der abgewogenen Probe oder auch in 100 Theilen derselben. Gleichfalls auf einer Reductionswirkung beruht die Abscheidung von schwarzem, pulverigem Wismuthmetall aus einer alkalischen Wismuth-nitratlösung, der Rothfärbung von Pikrinsäurelösung, welche durch den Uebergang des Trinitrophenols, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, in Diamidonitrophenol oder Pikraminsäure, $C_6H_2NO_2(NH_2)_2OH$, bedingt wird, ferner die Reduction der Lösungen gewisser Farbstoffe, so des Saffranins und des Indigblaus. Alle diese Reductionen erfolgen durch alkalische Glycoselösungen in der Hitze oder mitunter schon in der Kälte und können zur qualitativen Erkennung derselben dienen.

Zu demselben Zwecke eignet sich auch vorzüglich die von Fischer entdeckte Bildung der Glucosazone, welche entstehen, wenn man eine Glucose-lösung mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin erwärmt:

$$C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{2C_6H_5NHNH_2} = \underset{\text{Glucosazon.}}{C_{18}H_{22}N_4O_4} + 2H_2O + H_2.$$

Der Wasserstoff wird bei dieser Reaction nicht frei, sondern dient dazu, einen Theil des Phenylhydrazins zu Anilin und Ammoniak zu reduciren. Die Glucosazone oder, wie man auch kürzer sagt, die Osazone, scheiden sich, da sie in Wasser fast unlöslich sind, auch dann noch aus, wenn sehr verdünnte Glucoselösungen mit essigsaurem Phenylhydrazin behandelt werden. Sie bilden charakteristisch aussehende gelbe Nädelchen. Durch Einwirkung concentrirter Salzsäure bei mittlerer Temperatur entstehen aus ihnen neben salzsaurem Phenylhydrazin die sogenannten Osone, welche um zwei Wasserstoffatome weniger enthalten als der ursprüngliche Zucker und daher durch nascirenden Wasserstoff in Zucker zurückverwandelt werden, aber nicht immer in denselben, aus dem sie durch das Osazon und Oson hindurch entstanden sind:

$$\underset{\text{Osazon}}{C_{18}H_{22}N_4O_4} + 2HCl + 2H_2O = \underset{\text{Oson}}{2C_6H_{10}O_6} + \underset{\text{salzsaures Phenylhydrazin.}}{2C_6H_5NHNH_2HCl}$$

Die Osazone der einzelnen Glucosen unterscheiden sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse im Alkohol, Aether, Benzol und Essigäther, sowie durch ihre Schmelzpunkte genügend weit von einander, um zur Erkennung nicht bloß der Glucosen im allgemeinen, sondern auch jeder einzelnen von ihnen dienen zu können. Die Bildung und die Metamorphosen der Osazone sind

von außerordentlicher Bedeutung für die Synthese der Zuckerarten geworden.

Ihrem Verhalten gegenüber Oxydations- und Reductionsmitteln gemäß werden die Glucosen theils als Aldehyde, theils als Ketone mehrerer isomerer sechsatomiger Alkohole, $C_6H_{14}O_6$, so des Dulcits und des Mannits betrachtet. Durch nascirenden Wasserstoff werden sie sämmtlich in einen oder den anderen dieser Alkohole umgewandelt, gerade so wie Acetaldehyd unter ähnlichen Umständen in Aethylalkohol, Aceton in Isopropylalkohol übergeht.

$$C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6$$

Dextrose + H_2 = Mannit,
Galactose + H_2 = Dulcit,
Sorbinose + H_2 = Sorbit,
Lävulose + H_2 = Mannit.

Diejenigen Glucosen, die als Aldehyde anzusehen sind, nehmen durch gemäßigte Oxydation ohne sonstige Veränderung ein Atom Sauerstoff auf und verwandeln sich in Säuren der Formel $C_6H_{12}O_4$. So liefert die Dextrose Gluconsäure, die Galactose Lactonsäure, geradeso wie Acetaldehyd unter gleichen Bedingungen Essigsäure liefern würde. Die sich wie Ketone verhaltenden Glycosen werden durch schonende Oxydation in je zwei Molecüle kohlenstoffärmere Säuren umgewandelt. So liefert die Lävulose einerseits Oxyessigsäure oder Glycolsäure, $CH_2OH.COOH$, anderseits normale Trioxybuttersäure oder Erythritsäure, $CH_2OH.CHOH.CHOH.COOH$. Die Glycosen der einen Art nennt Fischer Aldosen, die der anderen Art Ketosen. Die vorher erwähnten Säuren, $C_6H_{12}O_7$, gehen durch Abspaltung von Wasser leicht in Anhydride der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_6$, sogenannte Lactone über, welchen die bemerkenswerte Fähigkeit zukommt, durch nascirenden Wasserstoff in den entsprechenden Zucker umgewandelt zu werden. Auch diese Reaction stellt eine wichtige Phase bei der Synthese der Zuckerarten dar. Die Säuren $C_6H_{12}O_7$, welche einbasisch sind, gehen durch weitere Oxydation in die zweibasischen Säuren $C_6H_{10}O_8$ über, Zuckersäure, bei allen Glycosen, die auf den Mannit zurückführbar sind, Schleimsäure bei allen sich vom Ducit ableitenden Zuckerarten.

Alle Glucosen unterliegen der alkoholischen Gährung und sind befähigt, durch die Blattorgane der Pflanzen in Stärke umgewandelt zu werden.

Bevor wir nun auf die Beschreibung der Eigenschaften und der technischen Darstellung der Dextrose, als der wichtigsten Glucoseart, eingehen, soll, da sie einen Triumph der modernen synthetischen organischen Chemie bildet, die Synthese der Zuckerarten durch Fischer, soweit sie bis jetzt gediehen ist, in kurzer Darstellung vorgeführt werden.

1. Formaldehyd liefert in bereits beschriebener Weise Acrose:

$$6H_2CO = C_6H_{12}O_6.$$

Dieselbe Zuckerart erhält man aus der durch Oxydation des Glycerins gewonnenen Glycerose:

$$\underset{\text{Glycerin}}{CH_2\,OH\,.\,CH\,OH\,.\,CH_2\ \ OH_2} + O = \underset{\text{Glycerose}}{CH_2\,OH\,.\,CH\,OH\,.\,CHO} + H_2O,$$

welche man jedoch auch in Form eines Condensationsproductes durch Einwirkung von Aetzbaryt auf Acroleïndibromid darstellen kann:

$$\underset{\text{Acroleïndibromid}}{CH_2\,Br\,CHBr\,CHO} + Ba(OH)_2 = CH_2\,OH\,.\,CH\,OH\,CHO + Ba\,Br_2.$$

Das Acroleïndibromid entsteht durch Addition von Brom zu dem ungesättigten Aldehyd Acroleïn. Das Acroleïn seinerseits bildet sich, wenn man Glycerin mit saurem Kaliumsulfat, welches als wasserentziehendes Mittel wirkt, destillirt:

$$CH_2\,OH\,CHOH\,.\,CH_2\,OH - 2\,H_2\,O = CH_2 = CH\,.\,CHO.$$

Die Glycerose geht schon bei ihrer Darstellung aus Acroleïndibromid in Acrose über, indem ein Atom Wasserstoff aus der Gruppe $CH_2\,OH$ des einen Molecüls an den bivalent gebundenen Sauerstoff der CHO-Gruppe des anderen tritt, dasselbe in Hydroxyl verwandelnd, und indem in weiterer Folge sich die durch diesen Vorgang freigewordenen zwei Kohlenstoffvalenzen gegenseitig binden. So wird aus der Glycerose die Acrose $CH_2\,OH\,CHOH\,.\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CHO$. Weder bei der Darstellung der Acrose aus Formaldehyd noch bei ihrer Gewinnung aus Acroleïndibromid kann man sie in der ursprünglich auftretenden Form isoliren. Man muß sich hierzu ihres schwerlöslichen Osazons bedienen und dieses in das Oson überführen, welches schließlich durch Natriumamalgam zu einem Zucker reducirt wird. Dabei erhält man aber nicht die ursprüngliche Acrose, welche unzweifelhaft eine Aldose ist, sondern die α Acrose, welche zu den Ketosen gehört. In den nachfolgenden Formeln sind die einzelnen Phasen der Entstehung der Acrose veranschaulicht:

$$CH_2\,OH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CHO \quad \text{ursprüngliche Acrose}$$

$$CH_2\,OH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,C\,.\,CH \quad \text{Acrosazon}$$
$$C_6\,H_5\,.\,NH - N{/\!\!/}\ \ {\backslash\!\!\backslash}N - NH\,C_6\,H_5$$

$$CH_2\,OH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CO\,.\,CHO \quad \text{Acroson.}$$

$$CH_2\,.\,OH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CO\,.\,H_2\,COH \quad \alpha = \text{Acrose.}$$

Da durch weitere Reduction der Acrose ein Mannit entsteht, $C_6\,H_{14}\,O_6$, welcher optisch inactiv ist, so nennt man diesen Zucker auch i-Fructuose. Fructuose darum, weil er sich von der gewöhnlichen schon lange bekannten Fructuose nur durch sein optisches Verhalten unterscheidet. Die i-Fructuose ist gährungsfähig. Aber gerade, wenn man sie der Gährung unterwirft, zeigt es sich, daß sie in zwei Zuckerarten zerlegt werden kann, von denen die eine allerdings durch die Hefe in Alkohol und Kohlendioxyd umgewandelt wird, also verloren geht, während die andere von Fischer als l-Fructuose bezeichnete, die Ebene des galvanisirten Lichtes nach rechts drehende, bei rechtzeitiger Unterbrechung der Gährung übrig bleibt.

2. Durch Reduction der i-Fructuose gelangt man zum i-Mannit und, indem man diesen oxydirt, zur i-Mannose, welcher dieselbe Structurformel zukommt, wie wir sie vorhin der ursprünglichen Acrose gegeben haben.

3. Durch weitere Oxydation der i-Mannose gewinnt man i-Mannonsäure $C_6 H_{12} O_7$. Auch diese Substanz erweist sich als eine Verbindung zweier optisch entgegengesetzt activer Mannonsäuren, der d- und l-Mannonsäure. Die Strychnin- und Morphinsalze*) derselben sind durch ihre Löslichkeitsverhältnisse von einander genügend verschieden, um sie zur Zerlegung der i-Mannonsäure in die d- und l-Säure verwenden zu können. Aus diesen Salzen läßt sich wieder die d- beziehungsweise die l-Mannonsäure in Freiheit setzen und aus jeder derselben durch Behandlung des zugehörigen Lactons mit nascirendem Wasserstoff die zugehörige, also d- oder l-Mannose, gewinnen.

4. d-Mannose liefert ein Osazon und dieses ein Oson, welches mit nascirendem Wasserstoff in d-Fructuose übergeht, welche identisch ist mit der natürlichen Lävulose.

5. d-Mannonsäure, mit Chinolin auf 140° erhitzt, wandelt sich theilweise in d-Gluconsäure um, dieselbe Verbindung, welche auch durch Oxydation des natürlichen Traubenzuckers entsteht. Das Chinolin, eine basische Verbindung der Formel $C_9 H_7 N$, ist an dieser Umwandlung nur insoferne betheiligt, als es mit der d-Mannonsäure ein Salz bildet, das d-mannonsaure Chinolin, welches bloß durch die Temperaturerhöhung in ein Gemenge von gluconsaurem und d-mannonsaurem Chinolin übergeht. Die daraus in Freiheit gesetzten Säuren lassen sich mit Hilfe des Brucinsalzes von einander trennen. Die d-Gluconsäure, in Form ihres Lactons, $C_6 H_{10} O_6$, mit nascirendem Wasserstoff behandelt, geht in Dextrose oder d-Glucose über, die in allen ihren Eigenschaften dem natürlichen Traubenzucker gleicht.

6. In derselben Weise wie die d-Mannonsäure in d-Gluconsäure, kann die l-Mannonsäure in l-Gluconsäure und diese in l-Glucose umgewandelt werden, welche das optische Gegenstück der d-Glucose oder Dextrose ist.

Der Traubenzucker (Dextrose, d-Glucose, Stärkezucker, Krümelzucker) ist im Pflanzenreiche außerordentlich verbreitet, kommt aber meist gemengt mit anderen Zuckerarten, von denen er nur schwierig zu trennen ist, vor. Am häufigsten wird er von der Lävulose begleitet. Dieses Gemenge finden wir in allen süßen Früchten, in geringeren Quantitäten in Wurzeln, Knollen, Blättern und endlich in den Blüthen, aus denen es von den Bienen aufgesaugt und in Form des Honigs in den Waben abgelagert wird. Zur Gewinnung von 1 Kgr. Honig sind nicht weniger als fünf bis sechs Millionen zuckerreicherer Blüthen, z. B. der Kleeblüthen nothwendig. Der im Handelsverkehre befindliche Stärkezucker wird jedoch künstlich entweder aus Rohrzucker oder bei der Fabrikation im Großen aus Stärke gewonnen.

*) Strychnin, Morphin und das später zu erwähnende Brucin sind C, O, H u. N enthaltende Basen (Alkaloide) vom Charakter des Ammoniaks. Strychnin und Brucin, heftige Gifte, kommen in der Brechnuß, Morphin neben anderen Alkaloiden im Opium vor.

Zur Darstellung aus Rohrzucker werden je 4 Kgr. desselben in Pulverform in eine Mischung von 12 Litern 90%igen Alkohol und 480 Kubikcentimeter rauchender Salzsäure, welche auf 50° erwärmt ist, eingetragen und das Erwärmen noch zwei Stunden fortgesetzt. Wenn aller Zucker gelöst ist, bringt man zur Anregung der Krystallisation des Traubenzuckers eine Spur fertiger wasserfreier Dextrose dazu und gießt nach einigen Tagen die gewöhnlich braun gefärbte Lösung von der ausgeschiedenen Dextrose ab, welche man durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol reinigt.

Bei dieser Darstellung hat sich je 1 Molecül Rohrzucker unter Aufnahme von Wasser in 1 Molecül Dextrose und 1 Molecül Lävulose gespalten.*) Nur die in Alkohol schwer lösliche Dextrose gelangt zur Ausscheidung, während die löslichere Lävulose in der Mutterlauge verbleibt.

Die technische Darstellung des Stärkezuckers lieferte bis vor Kurzem nur ein unreines Product hauptsächlich darum, weil man es nicht verstanden hat, die Krystallisation des Traubenzuckers in sicherer Weise so zu leiten, daß sich die Verbindung in wasserfreier Form ausscheidet, und weil das Dextrosehydrat, $C_6 H_{12} O_6 + H_2 O$, besonders, wenn fremde Substanzen, die im rohen Stärkezucker nie fehlen, zugegen sind, überhaupt sehr schwer zur Krystallisation zu bringen ist. Man rührt einen dünnen wässerigen Brei von Kartoffel- oder Maisstärke allmählich in kochende verdünnte Schwefelsäure und erhitzt in geschlossenen Gefäßen auf 120° so lange, bis weder Jod in einer Probe eine Blaufärbung (Reaction auf Stärke) noch Alkohol eine Fällung (Dextrin) hervorruft. Für je 1 Theil Stärke werden 4 ½ Theile Schwefelsäure von ½ Procent Gehalt verwendet. Nach vollständiger Umwandlung der Stärke wird die Säure mit Calciumcarbonat neutralisirt, vom gebildeten Gyps abfiltrirt und das Filtrat eventuell nach Entfärbung vermittelst Knochenkohle im Vacuum von Wasser fast vollständig befreit, wenn man das gewöhnliche Product erhalten will. Diese Art von Stärkezucker kommt in Form harter, meist etwas bräunlicher Kuchen in den Handel und enthält neben Gyps und anderen Salzen auch eine dextrinähnliche Substanz, das Gallisin, welches wir gelegentlich der Weinbereitung flüchtig erwähnt haben.

Um den reinen wasserfreien Traubenzucker zu gewinnen, der zum ersten Male im Großen in einer Fabrik in Chicago erzeugt wurde, wird die im Vacuum bis zur Syrupconsistenz concentrirte Dextroselösung mit einer geringen Menge der fertigen wasserfreien Verbindung verrührt und bei 35° C. der Krystallisation überlassen. Die krystallinische Ausscheidung wird durch Centrifugiren vom Syrup getrennt, nochmals in möglichst wenig Wasser gelöst und in derselben Weise abermals zur Krystallisation gebracht. Sie gelangt dann als trockene weiße, dem Hutzucker ähnliche Masse in den Handel.

---

*) Man nennt die Spaltung complicirterer Molecüle organischer Verbindungen infolge der Aufnahme von Wasser im allgemeinen Hydrolyse.

Das Dextrosehydrat bildet Warzen oder blumenkohlartige, aus sechsseitigen Täfelchen oder auch rosettenartigen Krystallen bestehende Massen. Es scheint zwischen 80 und 85° C. zu schmelzen. Da es sich dabei theilweise in die wasserfreie höherschmelzende Verbindung umwandelt, ist der Schmelzpunkt nicht genau zu beobachten. Die wasserfreie Dextrose bildet nadelförmige, lose Krystalle, wenn es sich rasch, klingende, harte Krystallkrusten, wenn es sich langsam ausscheidet. Es schmilzt bei 146°. Dextrose ist beiläufig $^3/_5$mal so süß wie Rohrzucker, d. h. man braucht, um gleichen Raumtheilen Wasser denselben Grad von Süßigkeit zu verleihen wie durch 3 Theile Rohrzucker, 5 Theile Traubenzucker. Dextrose ist ungemein leicht in Wasser und in verdünntem Alkohol um so schwieriger löslich, je stärker er ist. Absoluter Alkohol löst die Verbindung fast, Aether, Kohlenwasserstoffe und ähnliche Lösungsmittel lösen sie gar nicht.

Das specifische Rotationsvermögen des Traubenzuckers beträgt, aus 10procentigen Lösungen abgeleitet, + 52·74 Winkelgrade.*)

Aus der beobachteten Ablenkung, welche eine Traubenzuckerlösung unbekannten Gehaltes hervorruft, läßt sich der Gehalt der Lösung leicht berechnen. Je einem Winkelgrad beobachteter Ablenkung entsprechen 1·8961 Gramm Traubenzucker in 100 Kubikcentimeter der Flüssigkeit, wenn die durchstrahlte Schichtenlänge einen Decimeter beträgt.

Thatsächlich werden nach dieser, der polarimetrischen Methode, Traubenzuckerbestimmungen besonders im Harne von an Zuckerruhr**) (Diabetes melitus) Leidenden ausgeführt.

Auf circa 150° C. erhitzt, verliert der wasserfreie Traubenzucker die Elemente von einem Molecül Wasser und geht hierdurch in das amorphe Glucosan, $C_6H_{10}O_5$, über. Oberhalb 200° verwandelt er sich in eine braune, bittere Masse, welche um so vollständiger in Wasser löslich ist, je weniger hoch man erhitzt hat. Diese Substanz ist dem unter dem Namen Caramel bekannten gebrannten Rohrzucker sehr ähnlich. Schon die Bildung des Caramels ist vom Auftreten gas- und dampfförmiger Zersetzungsproducte begleitet, deren Menge mit steigender Temperatur zunimmt. Der trockenen Destillation unterworfen, liefert Traubenzucker wie auch die anderen Zuckerarten,

---

*) Unter specifischem Rotationsvermögen optisch-activer Substanzen versteht man die Größe der Ablenkung, welche die Polarisationsebene polarisirten Lichtes, ausgedrückt in Winkelgraden, erfahren würde, wenn dasselbe eine 100procentig gedachte Lösung in einer ein Decimeter langen Schichte durchstrahlt, unter der Voraussetzung, daß die Dichte dieser Lösung = 1 sei. Aus den Gesetzen der Circumpolarisation folgt für das specifische Rotationsvermögen für den gelben Strahl D des Spectrums (Natriumlicht) $[\alpha]\,D = \frac{100\,\alpha}{l.\ p.\ d.}$, wenn unter $[\alpha]D$ das gesuchte specifische Rotationsvermögen unter α die beobachtete Ablenkung einer p-procentigen Lösung von der Dichte d und der Schichtenlänge l verstanden wird.

**) Unter Zuckerruhr versteht man eine bösartige, in ihren Ursachen nach nicht ergründete Stoffwechselstörung, deren Hauptsymptom das Auftreten von größeren Mengen Traubenzuckers im Harne ist, der normal höchstens Spuren davon enthält.

neben Kohle CO_2, CO, CH_4, H_2O, Acetaldehyd, C_2H_4O, Propionaldehyd, C_3H_6O, Furfurol, $C_5H_4O_2$, Aceton, C_3H_6O, Ameisensäure, H_2CO_2 und Essigsäure, $C_2H_4O_2$.

Daß der Traubenzucker ein fünfatomiger, d. h. fünf Hydrocyle enthaltender Alkohol ist, folgt aus seiner Ueberführung in den entsprechenden fünffachen Essigsäureester, die Pentacetyldextrose, $CH_2(O_2C_2H_3).CH(O_2C_2H_3).CH(O_2C_2H_3).CH(O_2C_2H_3).CH(O_2C_2H_3).CHO$ durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Aehnliche esterartige Verbindungen werden auch durch die Einwirkung anderer concentrirten Säuren, sowie ihrer Chloride und Anhydride erhalten. Für den alkoholischen Charakter dieses Zuckers spricht auch die Existenz von Verbindungen, wie Kaliumdextrosat, $C_6H_{11}KO_6$, welche den Metallalkoholaten einfacher zusammengesetzter Alkohole entsprechen.

Der Traubenzucker verhält sich im übrigen wie ein Aldehyd. Durch schwache Oxydationsmittel, z. B. Chlor bei Gegenwart von Wasser und Natriumcarbonat, geht er unter Aufnahme von einem Sauerstoffatom in eine Säure von gleicher Kohlenstoffatomzahl über, in Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$. $C_6H_{12}O_6 + Cl_2 + Na_2CO_3 = C_6H_{12}O_7 + 2NaCl + CO_2$, durch stärkere Oxydationsmittel, so durch Salpetersäure, wird Dextrose in die zweibasische Zuckersäure, $COOH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.COOH$, umgewandelt. Wie leicht Traubenzucker oxydirt wird, ist daraus zu ersehen, daß er nicht bloß aus den Lösungen von Gold-, Silber-, Platin- und Quecksilbersalzen die entsprechenden Metalle, sondern auch aus Cupri- und Ferriverbindungen, wenn man ihn in alkalischer Lösung auf dieselben einwirken läßt, die Hydroxylverbindungen der Cupro- und Ferroreihe niederschlägt. Aus der Menge von Kupferoxydulhydrat, welche eine gewogene oder gemessene Menge einer traubenzuckerhältigen Probe aus einer alkalischen Kupferlösung niederzuschlagen vermag, läßt sich die Menge des Zuckers in der zu prüfenden Substanz berechnen.

Sowie Acetaldehyd und Blausäure HCN nach der Gleichung:

$$CH_3.C{\leq}^{H}_{O} + H - CN = CH_3.C{<}^{H}_{CN}{-}OH$$

eine hydroxylhältige Cyanverbindung, ein Oxynitril, bildet, das durch wässerige Chlorwasserstoffsäure in die zugehörige Säure übergeht:

$$CH_3.C{-}^{H}_{CN}OH + HCl + 2H_2O = CH_3.CHOH.COOH + NH_4Cl,$$

ebenso geht auch Dextrose mit Cyanwasserstoffsäure eine additionelle Verbindung ein, $CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.C{<}^{H}_{CN}{-}OH$, aus welcher durch Salzsäure Dextrosecarbonsäure, $CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.COOH$, entsteht. Dieses Verhalten bildet nicht bloß einen

weiteren Beweis für die Aldehydnatur der Dextrose, sondern bietet auch die Möglichkeit, vom Traubenzucker aus zu einer Heptose zu gelangen. Die Dextrosecarbonsäure verliert nämlich sehr leicht die Elemente von einem Molecül Wasser und geht hierdurch in ihr Lacton, $C_7H_{12}O_7$, über, welches, mit Natriumamalgam und Wasser behandelt, durch den dabei entstehenden Wasserstoff in Heptose, $C_7H_{14}O_7$, umgewandelt wird. Aehnlich wie Dextrose verhalten sich auch die anderen ihr isomeren Zuckerarten. Selbstverständlich mit gewissen Unterschieden, die von der besonderen Natur einer jeden dieser Glycosen abhängen.

Auf die specielle Beschreibung der Galactose, Sorbinose, Mannose u. s. w. gehen wir jedoch, um uns nicht in Einzelheiten zu verlieren, die für das praktische Leben vorläufig geringe Bedeutung haben, nicht näher ein. Die wichtigsten Gährungserscheinungen finden sich an einer anderen Stelle dieses Werkes besprochen.

Aus der Gruppe der Saccharosen oder Disaccharide, $C_{11}H_{22}O_{11}$, greifen wir den Rohrzucker*) als den wichtigsten heraus. In Indien und China seit den ältesten Zeiten bekannt, scheint er zur Zeit Alexander's des Großen zum erstenmale nach Europa gekommen zu sein. Er wurde aus dem Zuckerrohre gewonnen, dessen Anbau von Aegypten und Arabien nach Sicilien und Portugal gelangte. Von dort aus wurde diese Pflanze anfangs des XV. Jahrhunderts nach Madeira und den Canarischen Inseln und nach Entdeckung Amerikas nach Westindien, Brasilien und anderen Districten dieses Erdtheiles gebracht. Das Vorkommen des Rohrzuckers beschränkt sich nicht bloß auf die Pflanze, aus der er zuerst gewonnen wurde, er ist in beträchtlicher Menge auch im Mais, der Zuckerhirse, in dem Safte der Birke, des Ahorns und vieler Palmen, in fast allen Blüthen und vielen Früchten, allerdings meist neben Glycosen enthalten. Die reichlichste Rohrzuckermenge findet sich allerdings im Zuckerrohre. Auf sein wichtiges Vorkommen in der Runkelrübe hat 1745 Marggraf zum erstenmale aufmerksam gemacht. Die ersten Zuckerfabriken, welche in Deutschland Rübe verarbeiteten, wurden von Lampadius und Achard gegründet. Die Ausbeute an Zucker betrug damals nur fünf Procent des Rohmateriales. Seither ist der Zuckergehalt der Rübe infolge fortgeschrittener Cultur derselben gestiegen und sind die Methoden in der Abscheidung des krystallisirten Rohrzuckers aus dem Rübensafte soweit verbessert worden, daß die Ausbeute an Zucker sich etwa verdreifacht hat.

Die Fabrikation des Zuckers aus Zuckerrohr wurde früher in ziemlich primitiver Weise betrieben. Die Pflanze wurde zwischen Walzen zerquetscht und mit Wasser extrahirt. Durch Aufkochen des gewonnenen Saftes mit Kalk, wodurch gewisse Verunreinigungen gefällt werden, Abdampfen des Filtrates bis zur Krystallisation und Ablaufenlassen der Mutterlauge (Syrup, Melasse) von den Krystallen gewann man den gelblichen oder bräunlichen Colonialzucker, welcher entweder in diesem Zustande verbraucht

*) Saccharum.

oder nach dem Raffiniren, d. h. Umkrystallisiren als Hutzucker oder als reiner englischer Krystallzucker in den Handel gebracht wurde. In neuerer Zeit hat man die mannigfaltigen Erfahrungen, die man in der Rübenzuckerraffination gesammelt hat, auch auf die Erzeugung des Rohrzuckers ausgedehnt.

Die Fabrikation des Rübenzuckers zerfällt in folgende Operationen:

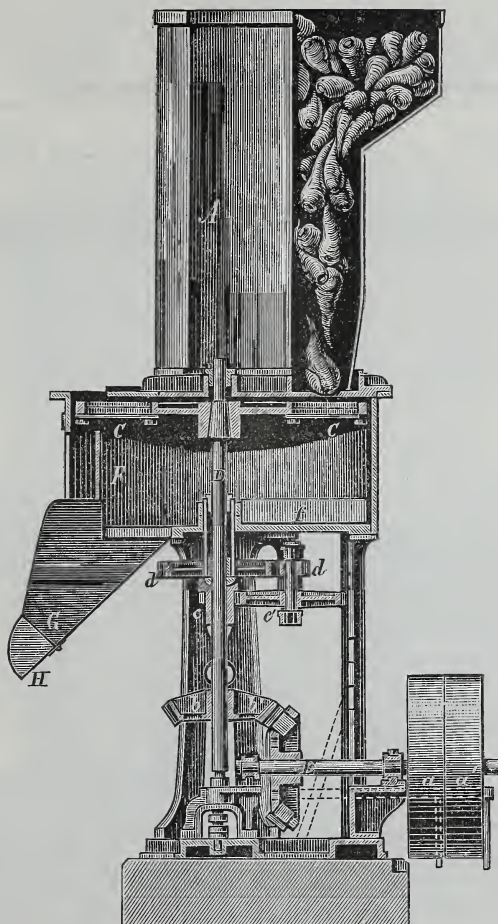
1. Waschen und Putzen der Rüben,
2. die Rübensaftgewinnung,
3. Befreiung des Saftes von suspendirten festen Theilchen, Fasern und dergl.,
4. »Scheidung« des Saftes mit Kalk und Entkalken des geschiedenen Saftes mit Kohlensäure (Saturation),
5. Filtration des Zuckersaftes über Knochenkohle,
6. Concentration des durch Kohle filtrirten »Dünnsaftes« zum »Dicksafte«,
7. Filtration des Dicksaftes durch Kohle,
8. Eindampfen des Dicksaftes zur »Füllmasse«,
9. Krystallisiren der Füllmasse auf dem warmen Zuckerboden,
10. Zerkleinern oder Einmaischen der Füllmasse,
11. Scheidung des Krystall- oder Kornzuckers in Centrifugen vom Syrup,
12. Gewinnung des zweiten und dritten Productes aus dem Syrup durch weitere Concentration,
13. Gewinnung der Nachproducte aus dem schließlich nicht mehr freiwillig krystallisirenden Syrup, der Melasse.

Die Gewinnung des Saftes aus der Rübe kann vermittelst des alten Preßverfahrens bewerkstelligt werden, indem die Rüben zu Brei zerrieben und dieser ausgepreßt wird, oder man bedient sich des Centrifugalverfahrens, bei welchem der Saft aus dem Brei ausgeschleudert wird. Nach dem Macerationsverfahren wird der Rübenbrei durch Wasser ausgelaugt, und nach dem jetzt allgemein angewendeten Robert'schen Diffusionsverfahren werden die Rüben in dünne Schnittlinge zerschnitten und diese dann in eigenen Diffusionsapparaten mit Wasser von bestimmter Temperatur systematisch ausgelaugt.

Wir beschränken uns hier auf die Beschreibung des Diffusionsverfahrens. Durch die in Figur 229 abgebildete Rübenschneidmaschine, bestehend aus dem mit Rüben gefüllten Rumpfe A und der rotirenden, mit Messern besetzten Scheibe C, welche durch das Triebwerk b b' E a a' in rasche Umdrehung versetzt wird, und dem Schnitzelausfall G H wird die Rübe in dünne Streifchen zerschnitten (Schnitzel) und diese in den Diffuseuren mit 50 bis 70° warmem Wasser systematisch ausgelaugt. Man wendet gewöhnlich 7 bis 14 entweder im Kreise oder in Reihen angeordnete Diffuseure an, die unter einander derart communiciren, daß das Wasser durch Röhrenleitungen einen Cylinder nach dem anderen passiren kann. Die An-

ordnung einer solchen Diffusionsbatterie ist aus den Figuren 230, 231 und 232 ersichtlich, die in derselben Reihenfolge den Grundriß, Längsschnitt und Querschnitt derselben zeigen. Das Wasser fließt durch die mit 5 bezeichneten Röhren in Figur 231 den Schnitzeln zu und durch die Röhren a von denselben ab. 6 sind von Dampf durchströmte weite Röhren, welche zur Erwärmung

Fig. 229.



der sie durchsetzenden Aeste der Saftröhren dienen. h ist eine Rinne, in welcher ein endloses Gewebe behufs Fortschaffung der durch die Mannlöcher der Diffuseure entleerten Schnitzel läuft. Auch die Zuführung der frischen Schnitzel geschieht jetzt meist vermittelst endloser, in Rinnen laufender Gurte. Der nach dem Diffusionsverfahren gewonnene Saft ist reiner als der durch

Pressen von Rüben erhaltene, weil bei jenem die Zuckerlösung durch die größtentheils unversehrten Zellwände der Rübe diffundiren muß, wobei

Fig. 230.

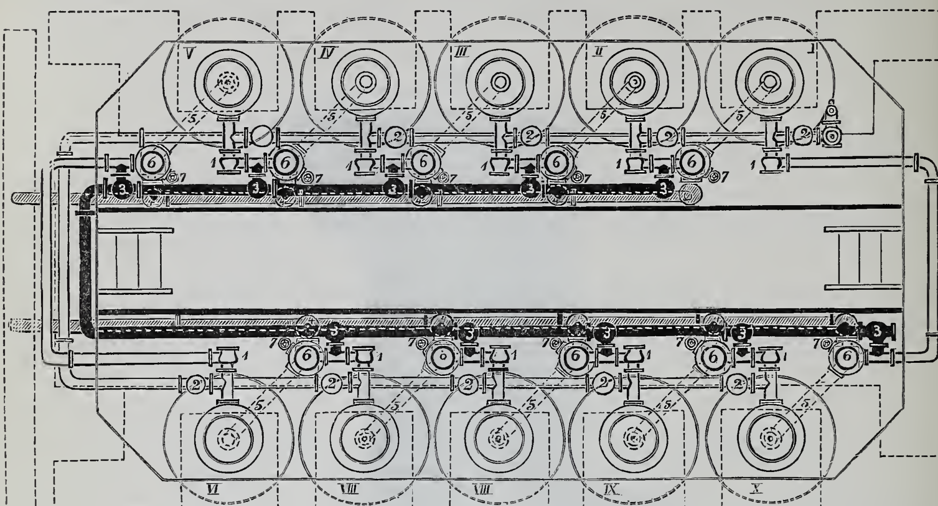
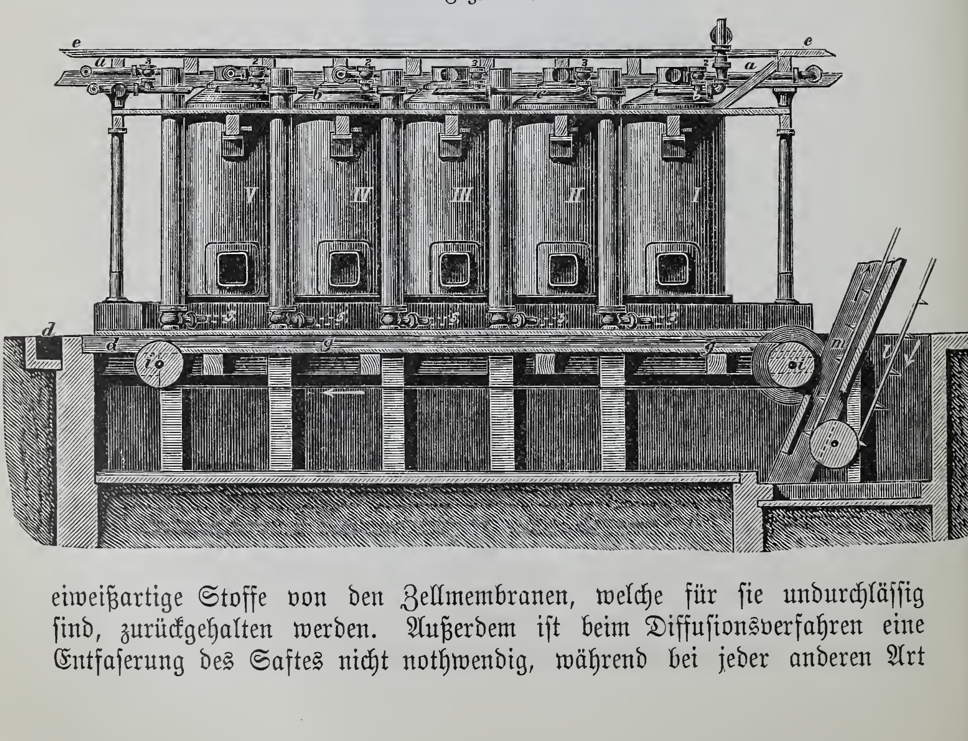


Fig. 231.

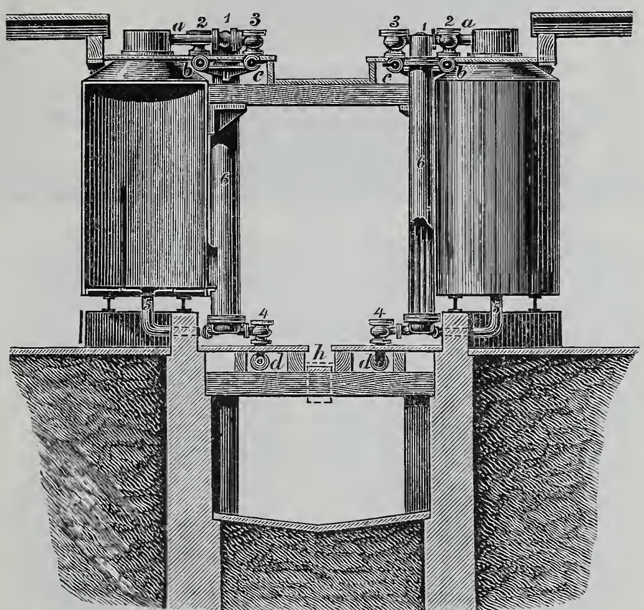


eiweißartige Stoffe von den Zellmembranen, welche für sie undurchlässig sind, zurückgehalten werden. Außerdem ist beim Diffusionsverfahren eine Entfaserung des Saftes nicht nothwendig, während bei jeder anderen Art

von Saftgewinnung die mitgegangenen Ueberreste des Zellengewebes durch Siebe vom Safte getrennt werden müssen.

Der Rübensaft färbt sich an der Luft bald dunkel und würde durch Fermente aus der Atmosphäre sehr bald in Gährung versetzt werden. Außerdem würde man bloß verhältnißmäßig wenig krystallisirten Zucker erhalten, wenn nicht gewisse Verunreinigungen, welche die Krystallisation stören, entfernt würden. Ein großer Theil dieser schädlichen Stoffe wird durch zugesetzten Kalk gefällt oder geschieden, nachdem man den Saft, um die darin enthaltenen Eiweißstoffe gerinnen zu machen, auf 85° erhitzt hat. Für je 100 Liter

Fig. 232.

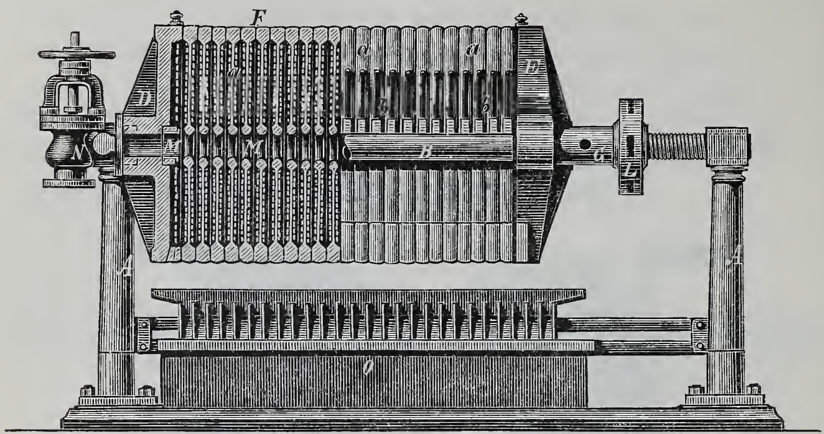


Saft nimmt man etwa 1 Kgr. Kalk. Nach dem Kalkzusatze wird die Temperatur vermittelst Dampfes noch erhöht, um die Abscheidung der Kalkverbindungen noch vollständiger zu machen. Der vom kalkhältigen Schlamme (Scheideschlamm) abfiltrirte Saft enthält neben Zucker auch eine Verbindung von Rohrzucker mit Kalk (Calciumsaccharat, Zuckerkalk). Diese Verbindung wird durch Kohlensäure wieder in Zucker und Calciumcarbonat zerlegt.

Zum Abfiltriren sowohl vom Scheideschlamme sowie vom kohlensauren Kalk bedient man sich ausschließlich der Filterpressen. (Fig. 233.) Diese bestehen aus Einzelrahmen ab, welche mit einem starken Gewebe überspannt und durch die Schraube L zusammengepreßt, Hohlkammern bilden, in welche durch NM der trübe Saft unter starkem Drucke einströmt. Das Filtertuch hält den Schlamm zurück, während der klarfiltrirte Saft nach O gelangt,

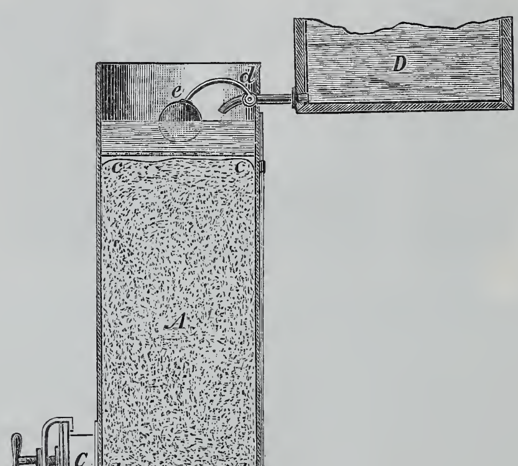
wo er abgeleitet wird. Eine weitere Reinigung erfolgt durch die Filtration durch Knochenkohle, welche namentlich färbende und stickstoffhältige Körper

Fig. 233.



zurückhält, die die Krystallisation des Zuckers hemmen könnten. Man läßt den Dünnsaft — so nennt man den Rübensaft vor der Concentration —

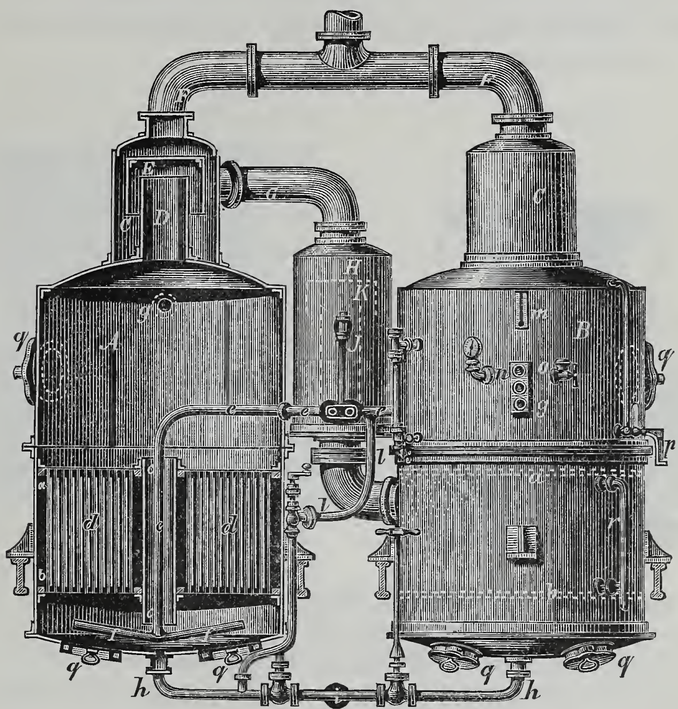
Fig. 234.



zu diesem Behufe durch das Dumont'sche Filter (Fig. 234) laufen, welches aus einem cylinderförmigen Gefäße A l mit dem Siebboden b und der darauf befindlichen Schichte gekörnter Kohle A besteht. Die dicht zu verschließende

Oeffnung bei C dient zum Entleeren und eine ähnliche in der Zeichnung nicht ersichtliche obere Oeffnung zum Einfüllen der Kohle. Auf die Kohlenschichte wird ein feuchtes Tuch gelegt und auf dieses ein kupferner Siebboden. Der Zufluß des Dünnsaftes aus dem Reservoir D regulirt sich vermittelst des mit Schwimmer versehenen Hahnes d von selbst. Die Knochenkohle wird mit der Zeit unwirksam, wenn sich in derselben jene Substanzen, die sie dem Dünnsafte entzogen hat, stark angehäuft haben. Durch Auslaugen mit kochendem Wasser kann sie wieder belebt werden.

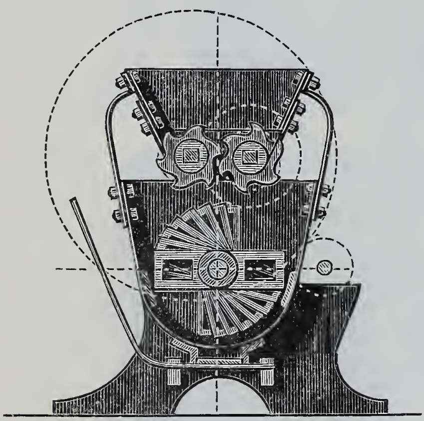
Fig. 235.



Nun folgt die Concentration des Saftes im luftverdünnten Raume. Die Anwendung des Vacuums ermöglicht, diese Operation bei verhältnißmäßig niederer Temperatur durchzuführen und so dem durch höhere Temperatur und die gleichzeitige Anwesenheit noch immer vorhandener Verunreinigungen bedingten weitergehenden Veränderungen des Rohrzuckers vorzubeugen. Die Concentration erfolgt in großen luftleer gemachten Cylindern, den sogenannten Saftkörpern (Fig. 235 A, B), innerhalb welcher sich der Saft in einem System von mit Wasserdampf umströmten Röhren d befindet. In diesen Vacuumapparaten siedet der Saft bei circa 60°. Der im Apparate entwickelte Wasserdampf (Brüdendampf) wird in den

Dampfheizraum a b eines zweiten ähnlichen Cylinders geleitet und heizt diesen statt frischen Dampfes. Der aus dem zweiten Cylinder entwickelte Dampf kann noch als Heizmaterial für einen dritten Cylinder dienen. Der aus dem letzten entwichene Dampf wird im Condensator durch eingespritztes Wasser verdichtet und durch ein mindestens 10 Meter langes, mit einer unteren Mündung in Wasser tauchendes Rohr abgeleitet. In unserer Zeichnung des Robert'schen Vacuumapparates à Double effet ist zwischen die beiden Saftkörper ein sogenannter Schaumfänger eingeschaltet. H, I, K, dessen aus der Zeichnung ersichtliche Einrichtung sowie die ähnliche des Domes CED dazu dient, um den im luftverdünnten Raume unter starkem Schäumen kochenden Saft am Uebersteigen zu verhindern. g sind Schaugläser, n ein Vacuummeter, m ein Thermometer.

Fig. 236.



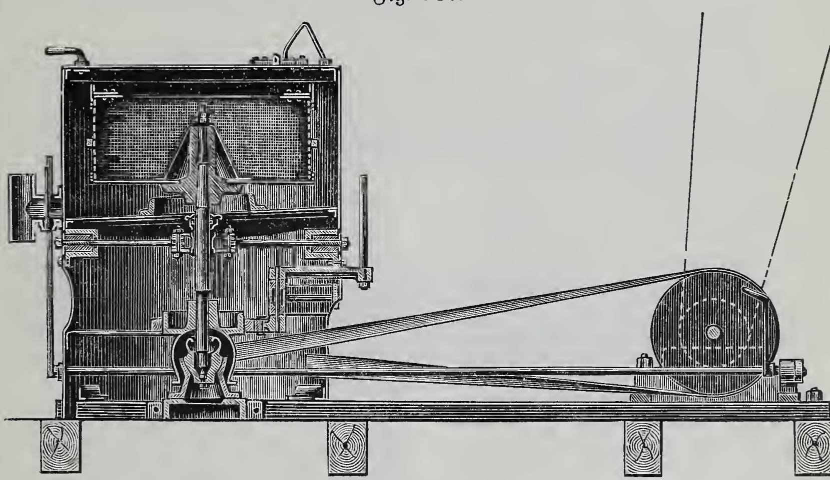
Der zum Dicksafte eingedampfte Dünnsaft wird nach abermaliger Filtration über Knochenkohle im Vacuumapparate zur Füllmasse concentrirt, der diesmal wegen der dicken Beschaffenheit der Füllmasse kein System enger Röhren wie der Saftkörper besitzt. Die Füllmasse wird in die Krystallisirgefäße eingefüllt und dort 12 bis 24 Stunden sich selbstüberlassen, sodann vermittelst der Maischmaschinen (Fig. 236) unter Zugabe von dünnerem Syrup zerkleinert und in Centrifugen ausgeschleudert. Die Zerkleinerungsmaschinen wirken durch gezahnte, mit Messern besetzte Walzen. In den Centrifugen (Fig. 237) wird der Krystallbrei in einer aus gelochtem Eisenblech bestehenden und mit Drahtsieb ausgekleideten rasch rotirenden Trommel durch die Wirkung der Fliehkraft in ein fast trockenes Krystallmehl und in Syrup geschieden, welcher, durch die Oeffnungen der Trommel gegen die äußeren feststehenden Mantel der Centrifuge geschleudert, sich dort sammelt und durch eine Rinne abfließt. Die rotirende Trommel macht gegen 1200 Touren in der Minute. Auf die in der Centrifuge bleibenden festen Zuckerkrystalle bringt man, um die letzten Antheile von Syrup zu entfernen, etwas reine concentrirte Zuckerlösung und schleudert nochmals aus. Dieses Verdrängen des Syrups durch Zuckerlösung nennt man das »Decken«.

Je nachdem dieses mehr oder weniger oft wiederholt wird, gewinnt man gelbe Krystalle, den sogenannten Roh- oder Kornzucker oder farbloseren, den Krystallzucker. Der Rohzucker wird in den Zuckerraffinerien vollständig gereinigt, der Krystallzucker als solcher verbraucht.

Indem man den Syrup nochmals im Vacuum concentrirt, gelingt es, noch eine zweite Krystallisation und eventuell noch eine dritte zu erhalten, welche als zweites und drittes Product bezeichnet werden. Die Mutterlauge des dritten Productes würde auch bei neuerlichem Concentriren keine Zuckerkrystalle mehr ausscheiden, wenn man sie nicht behufs Gewinnung des noch immer in ihr enthaltenen Zuckers einem besonderen Verfahren unterwürfe, auf das wir weiter unten zurückkommen.

Der Rohzucker, der 80—96 Procent Saccharose enthält, wird raffinirt, indem man ihn in ein Drittel seines Gewichtes Wasser löst, mit Knochenkohle entfärbt und die daraus nach entsprechender Concentration gewonnene Füllmasse in unten spitzzulaufenden Formen oder größeren Kästen der Kry-

Fig. 237.



stallisation überläßt. Zur vollständigen Entfernung der Mutterlauge werden die unteren Oeffnungen der Formen mit einem luftleeren Raume in Communication gebracht, in welchen der Syrup durch den äußeren Luftdruck hineingepreßt wird. Auch hier werden die letzten Syrupantheile durch Decken ententfernt. Indem schließlich die zum Decken verwendete reine Zuckerlösung zwischen den Krystallen eintrocknet, erhärtet die Raffinade oder der Hutzucker zu einer cohärenten, harten aber doch porösen Masse. Die Farbe des raffinirten Zuckers würde einen Stich ins Gelbe zeigen, wenn man nicht eine Spur eines blauen Farbstoffes, meist Ultramarin, vor der Krystallisation beigemengt hätte.

Die als Candis bekannten großen Zuckerkrystalle erhält man bei sehr langsamer Krystallisation in Gefäßen, welche mit Baumwollenfäden durchzogen sind. Die Krystalle setzen sich mit Vorliebe an diesen Fäden an.

In der Melasse verbleiben noch immer bis zu 2 Procent Zucker, den man entweder durch das Osmose- oder durch das Kalk- oder Stron-

tium-Verfahren gewinnen kann. Die Osmose besteht darin, daß man die Melasse in Gefäße bringt, aus welchen sie durch Pergamentpapier gegen reines Wasser diffundirt. Von allen Melassebestandtheilen geht der Rohrzucker am leichtesten durch die Poren der Membrane hindurch, während die nichtkrystallisirenden Melassebestandtheile von ihr zurückgehalten werden. Die diffundirte Zuckerlösung gibt nach genügendem Concentriren von neuem krystallisirtes Product. Die anderen Verfahrungsarten beruhen auf der Bildung von schwer löslichem Zuckerkalk oder Zuckerstrontian, welcher von dem nichtkrystallisirenden Melassenbestandtheile getrennt und durch Kohlendioxyd in die entsprechenden Metallcarbonate und Zucker zerlegt werden kann. Jener Antheil der Melasse endlich, welcher nach Anwendung einer der Entzuckerungsmethoden verbleibt, und welcher noch immer, zwar gährungsfähige aber nicht krystallisirende Zuckerarten enthält, kann als alkoholbildendes Material in den Spiritusfabriken verwendet werden.

Der reine Rohrzucker bildet große monokline Krystalle vom specifischen Gewichte 1·588. Er ist in Wasser sehr leicht löslich; bei 0° bedarf er zur Lösung etwa die Hälfte, bei 50° ein Drittel seines Gewichtes an Wasser. Aus solchen Lösungen krystallisirt die Verbindung sehr leicht, wenn sie rein ist, hingegen schwierig bei Gegenwart von Verunreinigungen, namentlich von kohlensauren und salpetersauren Salzen der Alkalimetalle und von Chlormagnesium und Chlorcalcium. Auch organische Substanzen, namentlich solche, die selbst nicht krystallisiren, vermögen die krystallinische Ausscheidung des Rohrzuckers aus seinen wässerigen Lösungen hintanzuhalten.

Aus dem specifischen Gewichte von reinen Zuckerlösungen kann man auf ihren Zuckergehalt schließen.

Man bedient sich zu solchen aräometrischen Zuckerbestimmungen des sogenannten Brix'schen Aräometers, auf dessen Scala direct Zuckerprocente angegeben sind. Der Zusammenhang von specifischem Gewicht und Concentration der Zuckerlösungen ergibt sich aus folgender Tabelle.

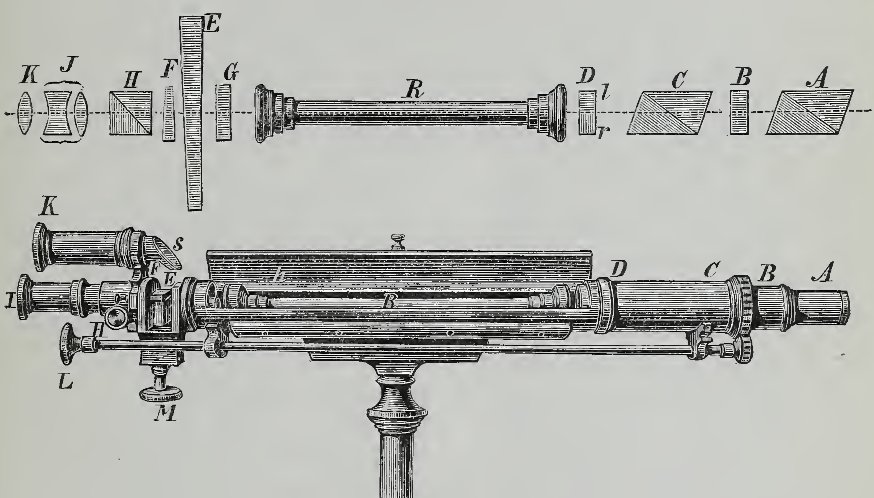
Specifisches Gewicht der Zuckerlösung bei 17½° bezogen auf Wasser von derselben Temperatur	Zuckerprocente in der Lösung
1·04014	10
1·08329	20
1·12967	30
1·17943	40
1·23278	50
1·28989	60
1·35088	70
1·41586	80
1·48486	90

Die Bestimmung des Rohrzuckergehaltes einer Lösung vermittelst der aräometrischen Methode setzt selbstverständlich die Abwesenheit anderer lös-

licher Bestandtheile voraus. Allgemeiner anwendbar und in den Zuckerfabriken üblich ist die optische Saccharimetrie. Sie beruht darauf, daß der Rohrzucker die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach rechts dreht. Das specifische Rotationsvermögen für das gelbe Licht, welches die mit Kochsalz gefärbte Flamme eines Bunsenbrenners ausstrahlt, $[\alpha]_D$, beträgt je nach der Concentration 64 bis 66 Winkelgrade nach rechts.

Von den in Gebrauch befindlichen optischen Saccharimetern führen wir in Figur 238 den nach Soleil-Ventzke-Scheibler construirten vor. Wir sehen unten den Apparat in seiner äußeren Ansicht, oben sind schematisch die optisch wichtigeren Theile desselben in der Reihenfolge, die sie im Apparate einnehmen, dargestellt. A C und H sind sogenannte Nicol'sche

Fig. 238.



Prismen aus Doppelspath, entsprechend zugeschliffen, diagonal entzwei geschnitten, an der Schnittfläche polirt und mit Canadabalsam wieder zusammengefügt. Das durch A einfallende Licht einer Argandlampe wird hier doppelt gebrochen und jener Theil der Lichtstrahlen, welcher unter einem spitzeren Winkel auf die Canadabalsamschichte fällt, wird durch diese seitlich gegen die Fassung des Nicol'schen Prismas reflectirt und gelangt nicht in das Auge des Beobachters, welches sich bei K befindet. Der durchgehende Theil der Strahlen ist polaristirt, d. h. er würde nahezu vollständig durch ein zweites gleiches Nicol'sches Prisma nur dann hindurchgehen, wenn dieses dieselbe Lage hätte wie das erste, z. B. wenn beide stumpfe Winkel des rhombischen Verticalquerschnittes der Prismen in einer Verticalen lägen. Wird aber das Prisma C um eine horizontale Axe gedreht, so geht immer weniger und bei einer Drehung von 90° gar nichts von dem Lichte durch, das

aus A kommt. Zwischen beiden Nicols befindet sich eine Quarzplatte E, senkrecht auf die Hauptaxe eines Quarzkrystalles geschnitten. Der Quarz gehört zu den circumpolarisirenden Substanzen, d. h. er dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts oder links, je nach der Beschaffenheit seiner Krystalle. Dieses Rotationsvermögen ist aber für die verschiedenen Farben des Spectrums verschieden groß. Am stärksten für das violette, am schwächsten für das rothe Licht. Man wählt diese Platten von einer solchen Dicke, daß gerade die Ebene des polarisirten mittleren gelben Lichtes durch dieselbe um 90° abgelenkt wird. Es ist dann bei paralleler Lage der Nicols gerade so, als ob das Prisma C für das gelbe Licht nicht durchlässig wäre, weil ja dieses in einer Ebene polarisirt darauf trifft, die rechtwinkelig steht zu jener, in welcher das Licht polarisirt sein muß, um durch C hindurchgehen zu können. Von den anderen Strahlengattungen geht mehr oder weniger durch C hindurch, je nachdem ihre Polarisationsebenen eine von der des gelben Lichtes mehr oder weniger abweichende Lage haben. Für den Beobachter erscheint daher das Licht der Argandlampe nicht weiß, sondern in jener Mischfarbe, die nach Wegnahme vorwiegend der gelben Strahlen des Spectrums resultiren, d. i. in einer eigenthümlich blau violetten Farbe. Dreht man das Prisma A ein wenig aus seiner Lage, so wird nicht mehr das mittlere gelbe, sondern, je nachdem man nach rechts oder nach links gedreht hat, vorwiegend entweder nacheinander gelbgrünes, grünes, blaugrünes, blaues, violettes oder orangefarbiges und rothes Licht ausgelöscht. Die weiße Flamme wird dann in den zugehörigen Ergänzungsfarben gesehen, die allmählich im Verlaufe der Drehung ineinander übergehen. Man hat es daher durch Drehung von A ganz in seiner Hand, die Farbe des aus C in die anderen Apparatentheile gelangenden Lichtes beliebig zu nuanciren. Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, immer so zu beobachten, daß die aus zwei halbkreisförmigen Theilen bestehende runde Quarzplatte D in dem das mittlere gelbe Licht ergänzenden Blauviolett erscheint. Ist die Zuckerlösung, die in dem Rohre R enthalten ist, wie dies in der Praxis vorkommt, gelb gefärbt, so kann man diese der genauen Beobachtung abträgliche Nuance dadurch compensiren, daß man durch entsprechende Drehung von C die Farbe des einfallenden Lichtes mehr gegen Blau hin verändert. Man nennt daher den aus A und B bestehenden Theil des Apparates den Farbencompensator. Es wurde vorhin bemerkt, daß die Doppelquarzplatte D aus zwei Hälften besteht. Die eine r ist aus einem rechtsdrehenden Quarzkrystall geschnitten, die andere e aus einem linksdrehenden. Da sie beide gleich dick sind, lenken sie die aus C kommenden Strahlen um gleich viel, aber nach entgegengesetzten Seiten ab. Man sieht daher beide Platten, auch wenn sich noch ein Nicol H zwischen dem Auge und D befindet, in gleicher Farbe, wenn H eine solche Lage einnimmt, daß sein Hauptschnitt, d. i. die durch die stumpfen Winkel seines rhombischen Querschnittes gelegte Ebene, vertical steht. Dreht man aber H oder, was für den optischen Effect

dasselbe ist, schiebt man eine circumpolarisirende Substanz, wie etwa Zuckerlösung, zwischen D und H, so erscheint die Polarisationsebene der aus e und r kommenden Strahlengattungen verschieden stark gegen den Hauptschnitt von H verdreht, und es werden auf beiden Seiten verschiedene Strahlengattungen zur völligen Auslöschung gelangen und demzufolge die beiden Quarzplattenhälften in verschiedener Farbe gesehen.

Die gleiche Färbung würde erst dann wieder hergestellt werden, wenn man die Wirkung der in R befindlichen Zuckerlösung durch ein entgegengesetzt drehendes optisches Medium compensiren würde, etwa durch eine Platte linksdrehenden Quarzes. Dies geschieht nun wirklich vermittelst der Quarzplatte G und der ihr entgegengesetzt drehenden Quarzkeile E und F. Indem man den Keil E an dem Keile F nach rechts oder links gleiten läßt, wird von diesen beiden Quarzkeilen in Summe eine dickere oder dünnere Schichte durchstrahlt. Wäre E so verschoben, daß seine dünnste Stelle die dickste von F gerade deckt, so würde die durch G bewirkte Ablenkung nach rechts durch E und F gerade compensirt. Deckt aber die dickste Stelle von E die dünnste von F, so überwiegt die durch E und F bewirkte Linksdrehung die von G hervorgebrachte Rechtsdrehung um genau so viel Winkelgrade, als jene Ablenkung des mittleren gelben Lichtes nach rechts beträgt, welche durch 26·048 Gramm Rohrzucker, zu 100 Kubikcentimetern gelöst, in der 2 Decimeter langen Röhre R hervorgebracht hätte. Die beiden äußersten Stellungen von E zeigen demnach, bei gleicher Färbung der Quarzplatten l r an, daß sich im Rohre R entweder kein Rohrzucker, sondern eine optisch indifferente Flüssigkeit oder 26.048 Gramm Rohrzucker befinden. Hat man daher von der zu untersuchenden Substanz dieses Gewicht zu 100 Kubikcentimeter gelöst, und mußte man beim Durchsehen durch den Apparat dem Quarzkeile E die letztere dieser Stellungen geben, so enthielten 26·048 Gramm der Probe ebensoviel Rohrzucker oder, was dasselbe ist, 100 Procent. Denkt man sich den Quarzkeil zur Erzielung der Farbengleichheit bloß um ein Hundertstel seiner ganzen Länge verschoben, so entspricht dem eine Gehaltsänderung der Zuckerlösung von ein Procent. Thatsächlich trägt der Keil eine damit fest verbundene Scala, welche an einem fixen Zeiger vorbeiläuft, wenn sie mit der keilförmigen Quarzplatte verschoben wird. Auf dieser Scala sind Rohrzuckerprocente aufgetragen. Das Linsensystem K I bildet ein Fernrohr, welches behufs präciser Zuckerbestimmung so weit herausgeschoben werden muß, das der Beobachter die Fuge zwischen l und r als feine, verticale Linie in voller Schärfe sieht.

In der Darstellung der äußeren Ansicht des Apparates ist das Beobachtungsfernrohr mit T, ein Rohr, welches zur Beobachtung der Scala vermittelst des darüber befindlichen Spiegels s dient, mit K bezeichnet. M ist ein Knopf, durch dessen Drehung vermittelst eines Triebes der Keil E ver=

schoben wird. Vermittelst des Knopfes L, der daran befindlichen Stange und Triebes wird der Nicol A des Farbencompensators gedreht.

An Polarisationsapparaten, welche keine Zuckerprocente, sondern eine Winkelgradtheilung besitzen, entspricht der Ablenkung von je einem Winkelgrad nach rechts durch die zu prüfende Zuckerlösung bei einer Schichtenlänge von einem Decimeter 1·503 Theilen Rohrzucker in 100 Kubikcentimeter Flüssigkeit. Diese Berechnungsweise ergibt sich aus $[\alpha] D = 66{\cdot}5^0 = \frac{100\,\alpha}{c}$, wobei α die beobachtete Ablenkung, c den Gehalt der Lösung von Zucker in 100 Decimeter bedeutet; denn diese Gleichung ergibt, nach c aufgelöst, die Formel:

$$c = \frac{100\,\alpha}{66{\cdot}5} \text{ oder } \frac{100}{66{\cdot}5} = 1{\cdot}503$$

wenn $\alpha = 1$ gesetzt wird.

Diese optische Methode gestattet die Bestimmung des Rohrzuckergehaltes bei Anwesenheit aller fremden Substanzen, die das Rotationsvermögen des Zuckers nicht beeinflussen und die selbst optisch inactiv sind.

Benützt man zur Bestimmung des Rohrzuckergehaltes jene Veränderungen in seinem Drehungsvermögen, welche seine Spaltung in Dextrose und Lävulose begleiten, so gelingt es, die Zuckerbestimmung auch bei Gegenwart anderer optisch activer Substanzen durchzuführen, wenn nur ihr Rotationsvermögen durch das Kochen mit verdünnten Säuren, das die Spaltung des Zuckers herbeiführt, nicht geändert wird.

Wird Rohrzucker mit sehr verdünnter Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde lang gekocht, so entsteht ein Gemenge gleicher Theile Dextrose und Lävulose. Von ersterer ist uns als specifisches Drehungsvermögen $+ 52{\cdot}75^0$ bekannt. Das Drehungsvermögen der Lävulose beträgt $- 100^0$. In einem Gemenge gleicher Theile dieser Glucosearten muß sich daher die überwiegende Linksdrehung der Lävulose geltend machen oder mit anderen Worten: nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ist die vorherige Rechtsdrehung des Rohrzuckers in Linksdrehung übergegangen. Das Drehungsvermögen ist umgekehrt oder invertirt worden. Man nennt daher das aus dem Rohrzucker entstehende Gemenge von Dextrose und Lävulose auch Invertzucker, und jene Rohrzuckerbestimmungsmethode, die sich auf Umkehrung des Drehungsvermögens stützt, Inversionsmethode. An der Scala des Soleil-Ventzke-schen Apparates entsprechen je 100 Zuckergraden ursprünglicher Rechtsdrehung nach der Inversion 32^0 Linksdrehung, oder die sogenannte Polarisationsverminderung beträgt 132 Zuckergrade, vorausgesetzt, daß die Beobachtung bei 20^0 ausgeführt wird. Daraus ergibt sich für die Zuckerprocente die Formel: $\frac{100\,\alpha}{132}$, wobei α die an 26·048 Gramm des ursprünglichen Zuckers nach Auflösen zu 100 Kubikcentimeter und Invertiren beobachtete Polarisationsverminderung bedeutet.

Die Inversion findet bei diesen Bestimmungen durch Erwärmung von einem Volum der ursprünglichen Zuckerlösung mit $^1/_{10}$ Volum concentrirter Salzsäure auf 68° während der Dauer von zehn Minuten statt. Bei der Beobachtung der Polarisationsverminderung muß berücksichtigt werden, daß die Flüssigkeit im Verhältnisse von 10:11 verdünnt wurde, also die thatsächliche Polarisationsverminderung um $^1/_{10}$ ihres wahren Wertes zu klein befunden wurde. Man muß daher die beobachtete Veränderung des Rotationsvermögens entweder mit $^{11}/_{10}$ multipliciren, um die wahre Drehungsverminderung zu erhalten, oder man führt die Beobachtung derselben in einem Rohre aus, das um $^1/_{10}$ länger ist als das zur Feststellung des Rotationsvermögens der ursprünglichen Zuckerlösung verwendete. Die Methode der Bestimmung des Rohrzuckers durch Inversion ist als die von Clerget bekannt.

Die Fehling'sche Lösung, d. i. die bereits einmal erwähnte alkalische und weinsäurehältige Lösung von Kupfervitriol wird durch Rohrzucker an sich nicht reducirt. Erst nach längerem Kochen scheidet sich Kupferoxydul aus, offenbar nur insoweit, als der Rohrzucker durch die Wirkung des zugesetzten Alkali invertirt worden ist. Will man daher durch diese Reductionsmethode Bestimmung des Rohrzuckers ausführen, so muß man diesen zuvor durch Erhitzen mit Säure vollständig in Dextrose und Lävulose umwandeln, die freie Säure durch Zusatz von Natriumcarbonat neutralisiren und dann das Kochen mit Fehling'scher Lösung vornehmen. Hat diese die vorgeschriebene Concentration nämlich 34·639 Gramm $CuSO_4 + 5H_2O$, 173 Gramm Seignettesalz (weinsaures Kaliumnatrium) und 60 Gramm Natriumhydroxyd in je einem Liter Lösung, so wird das Kupfer aus 100 Kubikcentimeter derselben durch 0·4941 Gramm Invertzucker, entsprechend 0·4694 Gramm Rohrzucker, vollständig ausgefällt. Hatte man beispielsweise zur vollständigen Ausfällung des Cu bei fünf Minuten langem Kochen 4·694 Kubikcentimeter der invertirten Rohrzuckerlösung verbraucht, so wäre die ursprüngliche Rohrzuckerlösung zehnprocentig gewesen. Als Zeichen für die vollständige Ausfällung des Kupfers dient entweder das Verschwinden der blauen Farbe der Fehling'schen Lösung, oder noch besser das negative Ergebniß der Ferrocyankaliumprobe in einem filtrirten Antheile derselben. So lange nämlich sich noch eine Spur unausgefällten Kupfersalzes in Lösung befindet, wird diese sich nach dem Filtriren, Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Ferrocyankalium braunroth färben durch Bildung von Ferrocyankupfer. Man wiederholt daher die Proben unter Anwendung von 100 Kubikcentimeter Fehling'scher Lösung und allmählich ansteigender Menge gemessener Zuckerlösung so lange, bis die letzte Probe, die sich im Volum der zugesetzten Zuckerlösung von der vorletzten nur um 0·1 bis 0·2 Kubikcentimeter unterscheidet, das Ausbleiben der Ferrocyankupferfärbung ergibt.

Statt dessen kann man auch gewichtsanalytisch jene in Form von Kupferoxydul gefällte Menge Kupfer bestimmen, die beim Kochen gemessener

Mengen Zuckerlösung mit überschüssiger Fehling'scher Lösung unter genau vorgeschriebenen Bedingungen gefällt werden. Die den ermittelten Kupfermengen entsprechenden Zuckerquantitäten sind dann aus Tabellen, welche von Meißel*) hierfür ermittelt worden, zu ersehen.

Endlich läßt sich die Rohrzuckerbestimmung sowie die Traubenzuckerbestimmung nach der sogenannten Gährungsmethode ausführen. Der Rohrzucker ist zwar nicht an und für sich gährbar, wohl aber nach seiner Inversion. Diese Inversion wird aber nicht bloß durch Kochen mit Säuren, sondern auch durch die Wirkung von Fermenten herbeigeführt und zu diesen gehört auch ein eiweißartiger Körper, den die lebende Hefe producirt, das Invertin. Aus der bei der Gährung von invertirtem Rohrzucker auftretenden Kohlensäure- oder Alkoholmenge läßt sich auf die Menge von Rohrzucker, die vor dem Invertiren vorhanden war, zurückschließen. Bei dieser Gelegenheit mag die für die Rübenzuckerfabrikation wichtige Thatsache nachgetragen werden, daß kalkhältige Zuckerlösung der Gährung lange widersteht. Der Zusatz von Kalk zum Rübensafte dient daher nicht bloß zur Entfernung von dadurch fällbaren Verunreinigungen, sondern auch zur Conservirung des Rübensaftes.

Von den anderen Disacchariden mag wegen ihrer Wichtigkeit für die Gährungsgewerbe noch die Maltose und wegen seines Vorkommens in einem der wichtigsten Nahrungsmittel, der Milch, der Milchzucker kurz beschrieben werden.

Die Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, entsteht, wie wir wissen, durch Einwirkung der Diastase auf Stärke neben wechselnden Mengen von Dextrin. In ähnlicher Weise wirkt verdünnte Schwefelsäure und aller Wahrscheinlichkeit nach auch ein im Speichel enthaltenes Ferment, das Ptyalin. Wenigstens ist nachgewiesen, daß beim Kauen stärkemehlhältiger Nahrungsmittel bereits in der Mundhöhle durch den Speichel ein Theil des Stärkemehles in Zucker übergeführt wird. Die Maltose krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in sehr feinen Nadeln, welche das Krystallwasser bei 100° verlieren. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren liefert der Malzzucker ausschließlich Traubenzucker. Er ist anscheinend gährungsfähig, möglicherweise jedoch nicht direct, sondern nach vorheriger Umwandlung in Dextrose durch das Invertin der Hefe. Die Maltose dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts: $[\alpha] D = + 149{\cdot}3^0$. Das optische Verhalten, sowie das Vermögen, Kupfer in Form von Kupferoxydul aus Fehling'scher Lösung beim Kochen niederzuschlagen, dienen zur quantitativen Bestimmung der Maltose, wie sie bei einem rationellen Brauereibetriebe des Oefteren vorgenommen werden muß.

Der Milchzucker oder die Lactose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, findet sich in der Milch aller Säugethiere in einer Menge von 3 bis 6 Procent. Sein

---

*) Organ des Centralvereines für Zuckerindustrie. 21. S. 475.

vereinzeltes Vorkommen in Pflanzen kommt kaum in Betracht. Er wird durch Eindampfen von Molken und Umkrystallisiren aus heißem Wasser gewonnen. Er schmeckt nur schwach süß. Milchzuckerlösungen zeigen ein verschiedenes Rotationsvermögen, je nachdem sie frisch bereitet oder längere Zeit gestanden sind. In letzterem Falle ist $[\alpha] D = + 52{\cdot}53^0$. Man nennt die Erscheinung der veränderlichen Rotation, die sich auch bei einigen anderen Kohlehydraten vorfindet, Birotation. Bei 130^0 verliert der Milchzucker sein Krystallwasser und schmilzt bei $203{\cdot}5^0$ zu einer braunen Masse. Durch Kochen mit verdünnten Säuren geht er in Galactose und Dextrose über. Während der Rohrzucker und die Maltose, durch Salpetersäure oxydirt, ausschließlich Zuckersäure liefern, entsteht durch die analoge Oxydation von Milchzucker neben jener die ihr isomere Schleimsäure. Milchzucker unterliegt der alkoholischen Gährung nur insoweit, als er invertirt, d. h. in Galactose und Dextrose umgewandelt ist. Hingegen ist er der Milchsäuregährung sehr zugänglich.

Wir gehen nur zur wichtigen Gruppe der Stärke, Cellulose und der Saccharocolloide über. Dahin gehören nicht oder nur schwer krystallisirende Verbindungen der empirischen Zusammensetzung $C_6 H_{10} O_5$, welche sämmtlich, wenn auch zum Theile schwieriger wie die Di- und Polysacharide, durch Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker der Gruppe der Monosaccharide, also in Dextrose, Lävulose u. s. w. übergehen. Die an sich in Wasser unlöslichen Kohlehydrate, wie Stärke, Inulin, Glycogen, Cellulose sind verhältnißmäßig leicht in reiner Form zu gewinnen. Die in Wasser löslichen Colloide: Dextrin, Gummi, Pflanzenschleime, hingegen sind äußerst schwer zu reinigen und infolge dessen ihrer eigentlichen chemischen Natur nach weniger genau ergründet, als die Körper der eigentlichen Stärke- und Cellulosegruppe.

Ebenso wenig wie es bis jetzt gelungen ist, die Disaccharide aus Monosacchariden darzustellen, sind wir imstande, Verbindungen der Stärkegruppe und die natürlichen Gummiarten aus Monosacchariden zu gewinnen.

Zur Darstellung der Stärke bedient man sich der Kartoffeln, welche 20 Procent, des Weizens, welcher 55 bis 65 Procent, des Reis, welcher 70 bis 73 Procent, und des Mais, welcher 56 bis 57 Procent davon enthält. Andere in tropischen Ländern verwendete Rohmaterialien zur Stärkefabrikation sind: die Pfeilwurzel, Maranta arundinacea und Maranta indica, welche das Arrow-root liefert, Jatropha Manihot, der die Cassavastärke entstammt, die in Form von Körnern als Cassava-Sago, Mandioka oder Tapioka in den Handel gelangt. Der echte Sago stammt aus dem Marke verschiedener Palmenarten auf den Molukken und Philippinen.

Die Stärke findet sich in den Pflanzen in Zellen in Form rundlicher Körner eingeschlossen, wie dies Figur 239, welche das mikroskopische Bild eines feinen Querschnittes einer frischen Kartoffel darstellt, zeigt. a sind die flachgedrückten Oberhautzellen, b die Borkenzellen, welche mitunter einen körnigen Inhalt zeigen, meist aber bloß von Flüssigkeit erfüllt sind, c die

äußeren, d die inneren Rindenzellen, mit welch' letzteren die weiter unten liegenden Markzellen übereinstimmen. In je einer Markzelle finden sich 15 bis 20 Stärkekörner eingeschlossen. Wird die Kartoffel gekocht, so quellen die Stärkekörner auf, so daß sie bis auf ein Netzwerk von geronnenem Eiweiß das ganze Innere der Zellen erfüllen (Fig. 240). Gleichzeitig wird der Zusammenhang der einzelnen Zellen gelockert (Mehligwerden der Kartoffel). Die Stärkemehlkörner der verschiedenen Pflanzen besitzen verschiedene Form und Größe. So beträgt nach Wiesner die Länge der Weizenstärkekörner 0·0283, die der Kartoffelstärke 0·06 bis 0·01 Millimeter. Figur 241 a zeigt uns stark vergrößerte Stärkekörner von Weizen, b von Roggen, c von Gerste, d von Hafer, e von Mais, f von Reis, g von Bohne, h von Kartoffel, i von Sago, k von Arrow-root, sämmtlich in 350facher Vergrößerung.

Fig. 239.

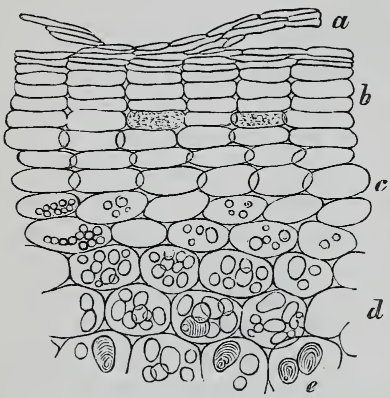
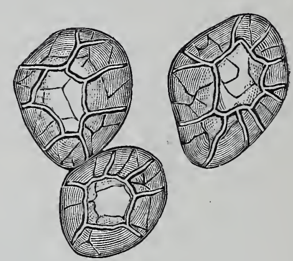


Fig. 240.

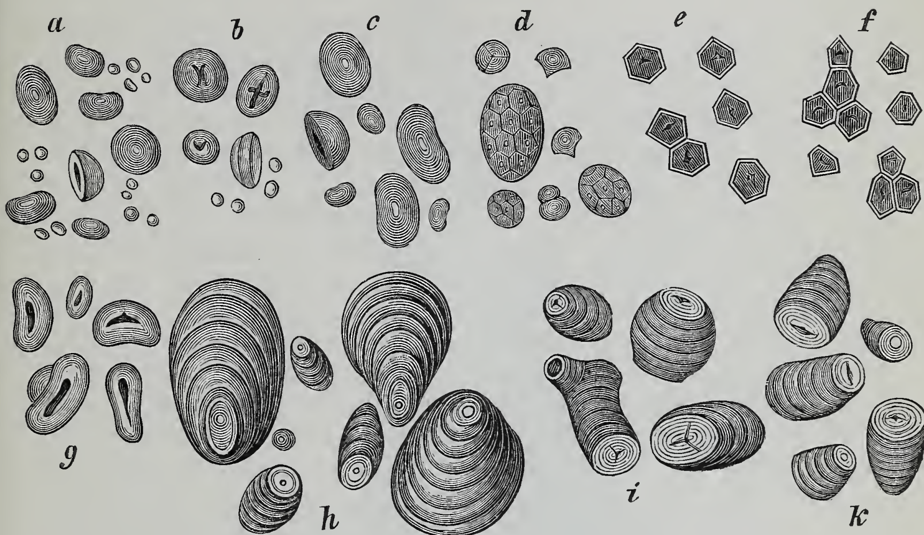


Die Körner zeigen meist eine centrale Schichtung und einen mitunter strahligen, mitunter einfachen Kernspalt. Die Schichtung ist entweder concentrisch oder excentrisch. Die Form der Körner entweder scheibenartig, eirund, nierenförmig, nach einer Seite spitzig vorgezogen, bohnenförmig, keulenförmig, vielkantig. Die Körner können einfach oder, wie wir es am Stärkekorn des Hafers sehen, zusammengesetzt sein. Durch Beobachtung all dieser Unterschiede in Größe, Form, Schichtung u. s. w. kann man die einzelnen Mehlsorten, welche ja vorwiegend aus Stärke bestehen, vollkommen scharf nach ihrer Abstammung unterscheiden.

Die Substanz der Stärkekörner ist nicht einheitlich, ein Theil derselben, ihr Hauptbestandtheil, wird von Säuren und Fermenten, welche die Hydrolyse herbeiführen, leichter angegriffen als der andere den Lösungsvorgängen länger widerstehende. Man nennt diesen Hauptbestandtheil der Stärkekörner Granulose. Gewisse optische Eigenschaften der Granulose lassen es als möglich erscheinen, daß sie, obwohl unter dem Mikroskope anscheinend

amorph, doch krystallinischer Natur sei. Jene Antheile der Stärkekörner, welche nach Behandlung der Stärke mit verdünnten Säuren ungelöst zurückbleiben, sieht man als Cellulose an oder als eine dieser ähnliche Substanz, die man mit dem Namen Farinose belegt hat. Beim Kochen von Stärkemehl mit Wasser entsteht der bekannte Stärkekleister; bei längerem Kochen bildet sich lösliche Stärke. Bloß gequollenes oder in lösliche Form übergegangenes Amylum wird durch die geringste Spur freien Jods, bei Gegenwart von Wasser und einem Salze oder einer Säure, intensiv blau gefärbt. Diese Reaction kann man sich sowohl zur Erkennung der Stärke als auch zu

Fig. 241.



der des Jods bedienen. Die blaue Jodstärke ist eine sehr wenig beständige Verbindung der Formel $(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4 . HJ$.

Wird Stärkekleister mit verdünnten Säuren gekocht oder durch Diastase Malzauszug) verzuckert, so verflüssigt er sich, und wenn man von Zeit zu Zeit Proben entnimmt und ihr Verhalten gegen Jod prüft, so bemerkt man daß allmählich die ursprünglich blaue in eine violette, rothviolette, rothe oder bräunliche Farbenreaction übergeht. Jetzt ist nach Brücke Stärke in Erythrodextrin übergegangen. Bei weiterem Kochen verschwindet die Jodreaction vollständig und wird aus einer Probe durch Zusatz von Alkohol ein gummiartiger Körper gefällt, gewöhnlich Dextrin, von Brücke Achroodextrin*) genannt. Schon in einem lange vorhergehenden Stadium ist ein der Stärke selbst und ihrer löslichen Modification fehlendes Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung, das die Bildung von Glucose und

*) achroos, farblos.

Maltose anzeigt, hervorgetreten. Die Vorgänge bei dem Uebergange der ursprünglichen Stärke in das Endproduct der Verzuckerung, die Dextrose, sind noch nicht genau erforscht und zum Theile noch strittig. Nur so viel ist gewiß, daß diese Umwandlung durch die lösliche Stärke und durch eine Anzahl dextrinartiger Körper hindurchgeht. Mit concentrirten Säuren bildet Stärke die entsprechenden esterartigen Verbindungen. Die Salpetersäureester der Stärke besitzen explosive Eigenschaften, namentlich die fälschlich so genannte Tetranitrostärke oder das Xyloidin. Mit Kalilauge entsteht die Verbindung $C_{24}H_{39}O_{20}K$; aus der Formel dieses Körpers, sowie der Jodstärke läßt sich als Minimalwert für die Molecularformel der Stärke der Ausdruck $C_{24}H_{40}O_{20}$ ableiten.

Zur Erzeugung der Stärke werden die betreffenden Pflanzentheile möglichst zerkleinert, in Wasser aufgeschwemmt und durch Siebe von den Zellgeweben getrennt. Auf diesen bleibt die sogenannte Pulpe zurück, während die durchgegangene »Stärkemilch« bei ruhigem Stehen die Stärkekörner sich absetzen läßt. Sie werden nun gesammelt und getrocknet. Weizen und Mais werden in Wasser eingeweicht, zerquetscht und der sauren Gährung überlassen, bevor man die Stärke mit Wasser herauswäscht. Es gelingt dies aber auch ohne Gährung, wenn man aus Weizen- und Maismehl einen Teig bereitet, der, anhaltend unter Wasser geknetet oder gerollt, die Stärke an dieses abgibt. Bei der letzten Art der Stärkeerzeugung wird eine eiweißreiche Substanz, der Kleber, welche als Klebemittel, aber auch als Nahrungsmittel zu benützen ist, als Nebenproduct gewonnen. Bei der Fabrikation von Reisstärke muß zum Einweichen des Reises Wasser verwendet werden, welches $^1/_3$ bis $^1/_2$ Procent Natron enthält, um jene im Wasser unlöslichen Substanzen, welche die stärkemehlhältigen Zellen umhüllen, in Lösung zu bringen. Das Trocknen der Stärke muß in allen Fällen bei niedriger Temperatur ausgeführt werden, und möglichst rasch, wenn man die Verkleisterung oder anderweitige nachtheilige Veränderungen vermeiden will. Man streicht den Stärkebrei daher auf poröse, saugende Platten aus Gyps oder Thon, nachdem man ihm schon zuvor durch Centrifugiren das Wasser möglichst entzogen hat. Beim raschen Trocknen werden die Stärkekuchen rissig und theilen sich in sechsseitige Stängelchen, die sogenannten Schäfchen oder Strahlen.

Die Stärke des Sago und der Tapioca ist durch Erhitzen der noch feuchten Stärke auf Platten oder in Kesseln bereits theilweise verkleistert und dann zu Körnern geformt.

Die anscheinend vollkommen lufttrockene Stärke enthält noch beträchtliche Mengen von Wasser, Kartoffelstärke gegen 20 Procent. Das specifische Gewicht der trockenen Kartoffelstärke beträgt 1·650.

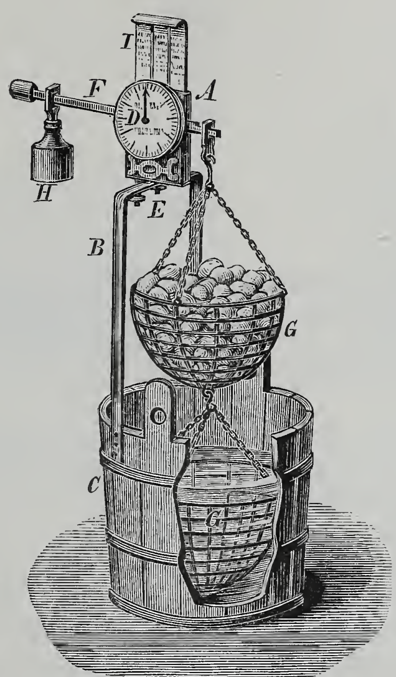
Durch Erhitzen auf 150 bis 170° wird Stärke unter Gelbfärbung theilweise in die lösliche, sich mit Jod noch immer blaufärbende Modification, zum großen Theile aber in das der Stärke gleichzusammengesetzte, gegen Jod indes indifferente Dextrin umgewandelt. Das Dextrin des Handels, welches

als Ersatz von Gummi arabicum als Klebe- und Appreturmittel dient, wird meist nach dieser Methode aus Stärke gewonnen.

Durch Erhitzen mit Chlorzink oder mit Glycerin entsteht vorwiegend lösliche Stärke.

Der qualitative Nachweis der Stärke erfolgt vermittelst ihrer Jodverbindung, der quantitative durch Ueberführung in Dextrose und Bestimmung derselben nach einer der uns bereits bekannten Methoden. Zur annähernden Bestimmung der Stärke in den Kartoffeln bedient man sich der

Fig. 242.



Bestimmung des specifischen Gewichtes. Je stärkereicher die Kartoffel, um so specifisch schwerer ist sie. Figur 242 zeigt eine zu diesem Zweck construirte Feder- und Gewichtswage. Man wägt in dem oberen Korbe G 5 Kilogramm Kartoffeln ab, während der untere in das Wasser des Bottichs C taucht, sodann bringt man die Kartoffeln in den unteren Korb, wobei sie so viel an Gewicht verlieren, als das durch sie verdrängte Wasser wiegt. Daher erfährt man aus dem ursprünglichen Gewichte, dividirt durch den Gewichtsverlust, das auf Wasser bezogene specifische Gewicht. Nachfolgende, einer Tabelle von Behrendt, Mercker und Morgen entnommenen Zahlen zeigen die Beziehungen zwischen dem specifischen Gewichte, dem Gehalte an Trockensubstanz und Stärke bei der Kartoffel.

Specifisches Gewicht	Trockensubstanz in Procenten	Stärkegehalt in Procenten
1·080	19·7	13·9
1·085	20·7	14·9
1·090	21·8	16·0
1·095	22·9	17·1
1·100	24·0	18·2
1·105	25·0	19·2
1·110	26·1	20·3
1·115	27·2	21·4
1·120	28·3	22·5
1·125	29·3	23·5
1·130	30·4	24·6
1·135	31·5	25·7
1·140	32·5	26·7
1·145	33·6	26·8

Außer als Nahrungsmittel dient die Stärke hauptsächlich zur technischen Erzeugung der Dextrose, die ja eben darum auch Stärkezucker heißt, und zur Fabrikation des Dextrins, auch unter den Namen Stärkegummi, Röstgummi, Dampfgummi bekannt.

Das Dextrin, $C_6H_{10}O_5$, bildet eine dem arabischen Gummi ähnliche, meist gelblich gefärbte Masse, löslich in Wasser zu einem dicken, klebrigen Liquidum, unlöslich in Alkohol und durch denselben aus wässerigen Lösungen in Form von Flocken fällbar. Reines Dextrin wird durch Jod nicht, das käufliche schwach roth gefärbt. Es ist für sich nicht gährbar, bei Gegenwart von gährendem Zucker vergährt aber ein großer Theil des Dextrins mit; offenbar ist auch hier Inversion des Dextrins durch das Invertin der Hefe im Spiele. Die Umwandlung der Stärke in Dextrin erfolgt im Großen durch Rösten in Apparaten, die den Kaffeebrennern ähnlich construirt sind, falls man von Getreidemehlstärke ausgeht. Kartoffelstärkemehl, welches sich leicht an die Wände anlegt und verkohlt, darf nicht über directem Feuer, sondern unter fortwährendem Umrühren nur im Oelbade, das eine genaue Temperaturregulirung gestattet, auf 225 bis 260° erhitzt werden. Die Ueberführung der Stärke in Dextrin erfolgt rascher und bei niedrigerer Temperatur, wenn man dieselben zuvor mit verdünnten Säuren (H_2SO_4, HCl, HNO_3, $C_2O_4H_2$ u. s. w.) angefeuchtet hat. Dextrin kann zu allen Zwecken benützt werden, zu denen man arabischen Gummi verwendet. Es ist als Umwandlungsproduct der Stärke, das sich aus dieser beim Verzuckern, sowie beim Erhitzen bildet, im Biere sowie in der Kruste von Brod und anderem Gebäck enthalten.

Die Cellulose und ihre Verwendungen. Die Cellulose hat ihren Namen davon, daß sie den Hauptbestandtheil aller pflanzlichen Zellwände bildet. Wie die Stärke ist sie nach der Formel $C_6 H_{10} O_5$ zusammengesetzt, wie diese in Wasser unlöslich, aber nicht quellbar. Sie läßt sich, wenn auch bei weitem schwieriger wie die Stärke, durch Erhitzen mit verdünnten Säuren in Dextrose überführen und gleicht ihr auch insoferne, als sie mit concentrirten Säuren esterartige Verbindungen eingeht. Die Cellulose jüngerer Pflanzenorgane ist mit verhältnißmäßig wenig fremden Substanzen, die man als incrustirende bezeichnet,

Fig. 243.

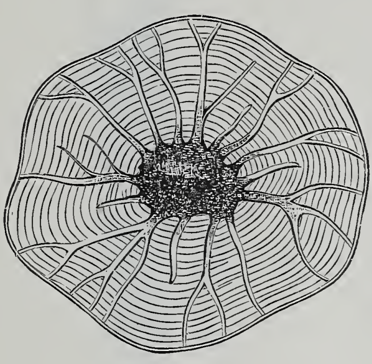
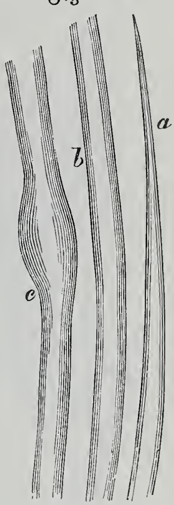


Fig. 244.



vermengt. In den älteren, härter gewordenen Pflanzentheilen, im Holze so wie in den hornartigen Früchten, ist die Menge der incrustirenden Substanzen, die sich als verdickende Schichten nach Innen an die Zellwand legen, bereits sehr beträchtlich, derart, daß fast oft das ganze Zellinnere davon erfüllt ist, wie wir dies an einer solchen in Figur 243 dargestellten sogenannten Steinzelle sehen. Die Cellulose bildet den Hauptbestandtheil der Pflanzenfaser und zeigt noch in den aus den gebräuchlichen Rohmaterialien hergestellten Textilproducten eine eigenthümliche Structur, welche die Provenienz der Faser zu erkennen gestattet. Durch die mikroskopische Betrachtung ist es sehr leicht, Baumwolle, Leinen und, wenn wir bei dieser Gelegenheit auch die animalische Faser miterwähnen, Seide und Schafwolle von einander zu unterscheiden. Leinenfasern (Fig. 244) sind starkwandig und weder zusammengefallen noch gedreht. Die Baumwollenfasern (Fig. 245) sind dünn, in der Wand flach zusammengefallen und schraubenförmig

gewunden. Der Seidenfaden (Fig. 246), die dünnste von allen Fasern, ist vollkommen rund, glatt, ohne innere Höhlung. Die Schafwolle (Fig. 247) ist die dickste unter allen in der Textilindustrie verwendeten Fasern. Sie ist vollkommen rund und zeigt charakteristische, dachziegelartig geordnete Oberhautschuppen. Figur 248 zeigt das stark vergrößerte Bild eines zerzupften seide- und wollhältigen Fadens, Figur 249 das ebensolche eines aus Wolle, Leinen und Baumwolle bestehenden Gespinnstes. Die Verarbeitung von Leinen und Baumwolle darf, weil mehr in das Gebiet der mechanischen

Fig. 245.

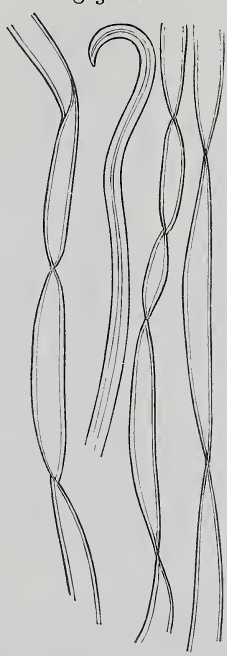


Fig. 246.

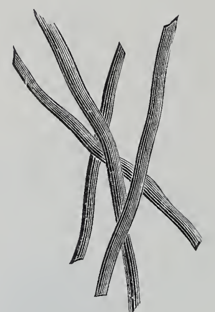


Fig. 247.



Technologie gehörend, hier füglich übergangen werden. Die Färbung der Pflanzenfaser, die allenfalls in die Chemie einschlägt, wird später noch an passender Stelle besprochen werden. Hingegen wird es nothwendig sein, der Verwendung der Cellulose in der Papierfabrikation zu gedenken.

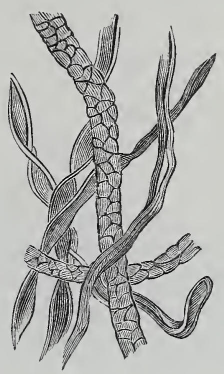
Wir verstehen unter Papier eine dünne Schichte verfilzter Pflanzenfasern, welche in diese Form durch feinste Zertheilung und Suspension in Wasser, Ablaufenlassen des letzteren und Trocknen gebracht worden sind. Der Name dieses uns jetzt unentbehrlichen Kunstproductes ist bekanntlich von der ägyptischen Papyrusstaude abgeleitet, aus deren Blättern schon im Jahre 600 vor Christi ein papierähnliches Fabrikat erzeugt wurde. Im XII. Jahrhundert nach Christi wurde es durch das Baumwollenpapier und

dieses später, etwa im XIV. Jahrhundert, durch das Linnenpapier verdrängt. Gute Papiersorten werden auch heute noch aus leinenen Lumpen (Hadern, Strazen) erzeugt, während man Baumwollabfälle und durch besondere Reinigungsprocesse aus Holz dargestellte Cellulose für geringere Sorten verwendet. Das Holz wurde seit dem Jahre 1846 in die Papierfabrikation eingeführt, zuerst als Holzstoff, der durch Zerfasern oder Zerschleifen von Holz gewonnen wird, und später als gereinigter Holzstoff oder Cellulose, die man aus dem Holzstoffe durch Beseitigung der incrustirenden Substanzen des Holzgewebes erhält. Man unterscheidet Sulfitcellulose oder Natroncellulose, je nachdem die incrustirende Substanz durch Erhitzen des geschliffenen Holzes mit saurem Calciumsulfit (Verfahren von Mitscherlich)

Fig 248.



Fig. 249.



oder durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge unter Druck in Lösung gebracht und entfernt wurde.

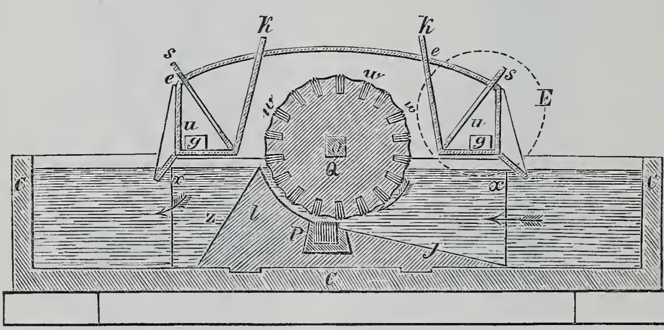
Früher (und zum Theile auch jetzt noch) wurde das breiartige, aus Wasser und den feinzerschnittenen, gebleichten Lumpen bestehende Papierzeug mit Drahtsieben geschöpft. Man erhält so das Hand- oder Büttenpapier in Bogen von beschränkter Breite. Die meisten modernen Papierfabriken stellen vermittelst Maschinenarbeit unter dem Namen Maschinenpapier oder endloses Papier ein Blatt von beliebiger Länge dar.

Die Vorrichtung zum Zerkleinern der Lumpen, in Figur 250 im Querschnitte dargestellt, ist wesentlich noch die alte Stoffmühle oder der Holländer. Sie besteht aus dem Troge C, der mit Messern besetzten Walze Q und dem aus einer Vereinigung einer Anzahl von auf der Kante stehenden, zugeschärften Stahlschienen construirten Grundwerke B. Durch Umdrehung dieser Walze wird das unter ihr durchgehende Material sehr fein zerschnitten. Das Product, das der Holländer liefert, ist der Halbstoff, welcher nach dem Waschen und Bleichen mit Chlorkalk und Behandlung mit Antichlor in

einem zweiten Holländer, dessen Walze eine größere Zahl Messer enthält und dem Grundwerke mehr angenähert ist, zu Ganzstoff verarbeitet wird. Im Ganzstoffe sind die Fasern so fein im Wasser vertheilt, daß er eine milchähnliche Flüssigkeit ohne die Spur von Klümpchen bildet. Trotz der Bleiche ist das Ganzzeug niemals farblos. Um ihm den gelblichen Farbenton zu nehmen, setzt man 0·5—1·5 Procent alaunfestes*) Ultramarin zu.

Bei Bereitung des Maschinenpapiers folgt nun die Massenleimung. Wegen der Gefahr des Faulens bei Anwendung von thierischem Leim verwendet man hierzu sogenannten Pflanzenleim, wesentlich aus den Aluminiumsalzen der Harzsäuren des Colophoniums bestehend. Man gewinnt den vegetabilischen Leim, indem man die Auflösung des Colophoniums in Natronlauge mit Alaun zusammenbringt, wobei sich die Aluminiumharzseife als ein weicher, etwas klebriger Niederschlag ausscheidet. Die Bildung dieses Niederschlages erfolgt erst im Holländer.

Fig. 250.



Soll Handpapier erzeugt werden, so wird der Ganzstoff in die Schöpfbütten gebracht und aus diesen vermittelst der Papierformen geschöpft. Sie bestehen aus Messingdrahtgeflecht, das entweder zu einem Gitter formirt ist (gerippte Formen) oder ein Gewebe darstellt (Velinformen). Das Wasser läuft durch die Oeffnungen der Formen ab und der Papierstoff bleibt darauf liegen, um durch einen zweiten Arbeiter, den Kautscher, als Papierbogen abgenommen und zwischen Filzplatten eingelegt zu werden. Je ein Stoß solcher zwischen Filz befindlicher Papierbogen wird theils zur vollständigen Entfernung des Wassers, theils zur Erzielung einer dichteren Structur des Papiers gepreßt und schließlich die einzelnen Bogen auf Schnüren aufgehängt und vollkommen getrocknet. War das Ganzzeug nicht schon in der Masse geleimt, so ist das so gewonnene Papier weich, wassersaugend und wenig haltbar. Es kommt als Löschpapier, Filtrirpapier, Pack- oder Druck-

*) Alaunfest ist Ultramarin dann, wenn es von Alaunlösung nicht entfärbt wird.

papier in den Handel. Um ihm größere Festigkeit und eine gewisse Wasserdichtigkeit zu verleihen, wird es geleimt, indem je 80—100 Bogen in die Leimbütte getaucht und so bewegt werden, daß jeder Bogen mit Leimlösung getränkt ist. Auch zu dieser Art von Leimung darf nicht bloßer Leim, sondern ein Gemenge von diesem mit Aluminiumsalzen verwendet werden, damit das Papier nicht eine im feuchten Zustande klebrige Beschaffenheit annimmt. Nach dem Leimen wird das Fabrikat getrocknet und gepreßt oder satinirt, d. h. zur Glättung der Oberfläche durch ein Walzwerk laufen gelassen.

Soll Maschinenpapier erzeugt werden, so läßt man den auf passende Consistenz gebrachten, durch eigene Maschinen von allen Knoten befreiten Ganzstoff in einem gleichförmigen Strome von der Breite des herzustellenden Papiers auf ein endloses Metalldrahtgewebe, die sogenannte Form der Papiermaschine, laufen. Die Form ist über eine Anzahl Walzen gespannt, um ihre horizontale Lage auf einem Theil ihres Laufes zu sichern und gleichzeitig durch deren Drehung in fortschreitende Bewegung versetzt zu werden. Dadurch kommen fortwährend leere Stellen der Form mit dem zufließenden Ganzstoffe in Berührung. Außerdem erhält das Drahtgewebe eine rüttelnde Bewegung, um das Ablaufen des Wassers durch die Maschen desselben zu beschleunigen. Der Ueberschuß von auffließendem Ganzstoff wird zur Erreichung einer gleichmäßigen Dicke des Papierbogens durch zwei feststehende Messinglineale, deren untere Kanten sich dicht über der Form befinden, weggenommen. Durch zwei seitliche Riemen werden die Unregelmäßigkeiten des Randes vom Papierbogen beseitigt. Diese Riemen selbst, welche über ein besonderes Walzensystem laufen, werden durch fortwährendes Durchziehen durch Wasser von dem an ihnen haftenden Ganzzeuge befreit. Auf seinem weiteren Wege, immer noch auf der Form befindlich, wird der Papierbogen an einem Saugapparate vorbeigeführt, um dadurch vollständiger vom Wasser befreit zu werden. Er ist nun genügend fest, um von der Form abgehoben, über endloses Filztuch nach der Naßpresse und aus dieser durch die Trockenpresse geführt werden zu können, ohne zu reißen. Die Form bewegt sich unter den sie führenden Walzen leer zu der Stelle zurück, wo sie neues Ganzzeug aufnimmt. So wie das fertige Papier die geheizten Walzen der Trockenpresse verlassen hat, wird es entweder zu Rollen aufgehaspelt oder durch eine automatisch wirkende Vorrichtung zu Bogen zerschnitten.

Die Pappe unterscheidet sich vom gewöhnlichen Papier durch das schlechtere Material, aus dem sie verfertigt wird, durch ihre Dicke und, falls es geleimte Pappe, sogenanntes Kartenpapier ist, auch durch die Art der Herstellung. Um die letztgenannte Sorte zu erzeugen, werden 2—15 Bogen geleimten Papiers vermittelst Stärkekleister über einander geklebt, gepreßt und satinirt.

Die zur Herstellung von Ornamenten verwendete Steinpappe ist eine Mischung von Ganzstoff und Leimlösung mit irgend einem pulverigen

Bestandtheile: Thon, Cement, Kreide u. dgl. Papiermaché ist ein aus altem Papier durch Kochen und Versetzen mit Stärkekleister hergestellter Teig, der in Formen gedrückt, getrocknet, mit Leinöl getränkt und höherer Temperatur ausgesetzt wird. Man stellt auf diese Weise die bekannten Dosen, Puppenköpfe, Gefäße u. dgl. her.

Zur Herstellung von Buntpapier verfährt man entweder so, daß man dasselbe im Zeug färbt oder auf das bereits fertige Papier die vermittelst Dextrin, Leim, Stärkekleister verdickten Farben mit Bürsten aufträgt. Zu sogenanntem naturfarbigem Papier verwendet man Ganzstoff, der aus bereits gefärbten Lumpen hergestellt ist. Soll das Buntpapier dessinirt sein, so wird es ähnlich, wie man es bei der Zeugdruckerei mit Geweben thut, bedruckt. Ebenso verfährt man bei der Erzeugung von Tapeten.

Wird Cellulose kurze Zeit mit einem kalten Gemenge von 1 Gewichtstheil concentrirter Schwefelsäure und 0·125 Wasser in Berührung gebracht, so quellen ihre einzelnen Fasern ineinander. Papier mit dieser Schwefelsäure behandelt, mit Wasser und verdünntem Ammoniak gewaschen und durch polirte heiße Walzen gezogen, liefert eben infolge der eigenthümlichen Veränderung der Cellulosefasern ein Product, das unter dem Namen Pergamentpapier bekannt ist. Es ist durchscheinender, fester und härter als das gewöhnliche Papier, wird in Wasser, namentlich in lauem, weich, bleibt aber dabei im Gegensatze zu nichtpergamentirtem Papiere ziemlich fest. Es ist so wenig porös, daß es Wasser nicht durchsickern läßt. Doch vermag dasselbe das Pergamentpapier auf dem Wege der Diffusion zu durchdringen, wenn beide Seiten mit wässriger Flüssigkeit in Berührung stehen. Auch feste Verbindungen vermögen in Form ihrer Lösungen durch Pergamentpapier zu diffundiren, falls sie überhaupt ein nicht zu geringes Diffusionsvermögen besitzen. Sehr langsam diffundirende Stoffe, wie Leim, Eiweiß, Dextrin, Gummi u. dgl., vermögen in gelöstem Zustande das Pergamentpapier nicht zu durchdringen. Man bedient sich daher des Pergamentpapiers zur Trennung der einen und der anderen Classe von Substanzen, die man als Krystalloide und Colloide*) zu bezeichnen pflegt. Wir haben ja gesehen, wie das Osmoseverfahren bei der Verarbeitung der Melasse diese wichtige Eigenschaft des Pergamentpapiers mit Erfolg zur Anwendung bringt.

Völlig verschieden von den bisher besprochenen Verwendungen der Cellulose ist ihre Verarbeitung zu Explosivpräparaten. Wie die Stärke und die Zuckerarten wird auch die Cellulose durch concentrirte Säuren in die zugehörigen Ester übergeführt, indem die Wasserstoffe der in ihr enthaltenen Hydroxyle durch Säureradicale ersetzt werden. Die Salpetersäureester der Kohlehydrate nun sind Substanzen, welche beim Verbrennen, das rasch durch ihre ganze Masse erfolgt, infolge der dabei auftretenden relativ sehr großen Mengen von Gasen sich zur Verwendung in der Explosivtechnik besonders

*) Von collos, der Leim.

eignen, umsomehr als sie nicht bloß durch directe Flamme, sondern auch durch Schlag, durch die Explosion anderer Körper, so des Knallquecksilbers, falls sie in ihrer unmittelbaren Nähe erfolgt, sowie durch den elektrischen Funken gezündet werden können. Die Eigenschaft, leicht und mit starker Wirkung zu explodiren, kommt keineswegs den Salpetersäureestern der Kohlehydrate ausschließlich zu, wir finden sie bei den analogen Abkömmlingen aller alkoholartigen Körper in mehr oder minder ausgesprochenem Maße vor. Das sogenannte Nitroglycerin, welches, mit Kieselguhr vermengt, den Dynamit bildet, bekanntlich eines der wirksamsten Sprengpräparate, ist nichts anderes als der dreifache Salpetersäureester des Glycerins:

$$\begin{array}{lcl} CH_2\,OH & \qquad & CH_2\,O\,.\,NO_2 \\ | & & | \\ CH\,OH & & CH\,O\,.\,NO_2 \\ | & & | \\ CH_2\,OH & & CH_2\,O\,.\,NO_2 \\ \text{Glycerin.} & & \text{Nitroglycerin.} \end{array}$$

In ähnlicher Weise wie aus Glycerin das Nitroglycerin, entstehen aus Cellulose, wenn man sie mit mehr oder weniger concentrirter Salpetersäure bei An- oder Abwesenheit von concentrirter Schwefelsäure, die als wasserentziehendes Mittel wirkt, kürzere oder längere Zeit in Berührung läßt, mehr oder weniger vollständig nitrirte Producte. Die höchstnitrirten sind explosiv, sie sind das, was als Schießbaumwolle oder Pyroxylin zu Sprengungen verwendet wird. Die weniger nitrirten verbrennen zwar gleichfalls rasch, ohne aber den Charakter von Explosivkörpern zu besitzen. Hingegen sind sie unter dem Namen Collodiumwolle oder Colloxylin für photographische Zwecke verwendbar. Nach Eder hat die Schießbaumwolle die Zusammensetzung $C_{12}\,H_{14}\,O_4\,(ONO_2)_6$, die Collodiumwolle $C_{12}\,H_{16}\,O_6\,(ONO_2)_4$. Die eine ist demnach als Cellulosehexa-, die andere als Cellulosetetranitrat anzusehen.

Die Schießbaumwolle wurde 1846 zu gleicher Zeit von Schönbein und von Böttger entdeckt. Um die Herstellung eines haltbaren Präparates hat sich der österreichische General Lenk besonders verdient gemacht.

Die Baumwolle wird nitrirt, indem man sie in die 140fache Menge eines Gemisches von einem Theil concentrirter Salpetersäure und drei Theilen concentrirter Schwefelsäure mit Hilfe einer eisernen Gabel eintaucht, ausschleudert, mit Wasser, dann mit Soda wäscht, im Holländer zerreißt und nochmals gründlich vermittelst Wasser reinigt. Sie hat nun bis auf das rauhere Anfühlen, das Knirschen beim Zusammendrücken und den Mangel an Elasticität selbst unter dem Mikroskope das Aussehen der ursprünglichen Baumwolle, ist zwar wie diese in Wasser, Alkohol und Essigsäure unlöslich, löst sich hingegen in einem Gemenge von Aether und Alkohol, sowie im Essigäther. Nicht vollkommen gereinigte Schießbaumwolle zersetzt sich beim Aufbewahren unter Entwicklung von Wasserdämpfen und salpetriger Säure und unter

Bildung von Ameisensäure. Diese Selbstzersetzung hat bereits zu wiederholtenmalen Explosionen in Schießbaumwolle-Magazinen zur Folge gehabt. Schon beim Erwärmen auf 43° C., ferner durch Stoß und Schlag tritt Explosion ein. Die Explosion eines Schießbaumwolldepots im Bois de Vincennes bei Paris soll durch die Sonnenhitze und zwei furchtbare Explosionen in Le Bouchet und Faversham durch Trocknen von Schießbaumwolle bei 50° hervorgerufen worden sein. Angezündet, brennt sie so rasch, daß man sie über Schießpulver abbrennen kann, ohne dieses zu entzünden. Eben die durch die ganze Masse fast momentan erfolgende Verbrennung macht sie mehr zu Sprengzwecken als zu ballistischen Zwecken tauglich.

Sie kommt entweder im losen Zustande oder zu Lunten, Garn oder Zwirn versponnen, sowie im gekörnten Zustande in den Handel. Oder sie wird im Holländer zerkleinert und dann zu Bogen, Scheiben oder Cylindern geformt und dem Drucke hydraulischer Pressen ausgesetzt — comprimirte Schießbaumwolle. Als Bindemittel wird meist eine kleine Menge Gummi zugesetzt. Zur Herstellung der gekörnten Schießbaumwolle fertigt man aus dem nitrirten Papierzeug durch Zusatz von Aether-Alkohol einen Brei an, welcher noch im plastischen Zustande zu Körnern geformt wird. Wird er hingegen gepreßt und nach dem Trocknen noch mit Collodium übergossen, so erhält man das Product in ganz compacter Form. Das als Sprenggelatine bekannte Explosiv ist eine aus Nitroglycerin und Collodiumwolle hergestellte gallertartige Masse.

Zur Herstellung des Collodiums oder Klebäthers, d. i. einer Auflösung von nitrirter Baumwolle in Aether-Alkohol, verwendet man ein weniger hoch nitrirtes Präparat, welches man gewinnt, indem man in eine Mischung von 31 Theilen 94procentiger Schwefelsäure und 20 Theilen gepulverten Salpeters Baumwolle bringt, darin bei 28 bis 30° C. 24 Stunden stehen beläßt und dann sorgfältigst wäscht. Zum Lösen dieser Collodiumwolle wird ein Gemenge von 6 Theilen Aether und 1 Theil Alkohol angewendet. Die beste Collodiumwolle geht unter dem Namen Celloidin in loser Form und als Papier. Das Celloidin unterscheidet sich von der gewöhnlichen Collodiumwolle hauptsächlich dadurch, daß es nicht bloß mit Wasser, sondern auch mit schwefeliger Säure gewaschen wurde. Aus seinen äther-alkoholischen Lösungen hinterbleibt das Collodium beim Verdunsten in Form einer glashellen vollkommen klaren amorphen Haut. Mit Collodium überzogene Platten, welche mit einer Schichte Bromsilber versehen sind, werden von den Photographen zur Herstellung der Negative benützt. Mit Kampher erwärmt und gleichzeitig starkem Drucke ausgesetzt, liefert Collodiumwolle eine hornähnliche durchscheinende Masse, welche, mit verschiedenartigen färbenden und beschwerenden Beimengnngen versetzt, unter dem Namen Celluloid als Surrogat für Horn, Elfenbein, Schildkrot, Bernstein u. s. w. verwendet wird.

Die Fett- und Wachsarten und ihre Verwertung.

Die natürlichen Fettarten werden als feste Fette und als flüssige oder Oele unterschieden. Wenn wir von den ätherischen Oelen absehen, welche nicht die charakteristische Eigenschaft aufweisen, auf Papier einen bleibenden Fettfleck zu hinterlassen, so lassen sich die Oele wieder in fette und in trocknende Oele eintheilen. Den festen Fetten, den fetten und den trockenen Oelen gemeinsam ist die Eigenschaft unter Umständen, welche zur Zerlegung von Säureestern in die zugehörigen Säuren und Alkohole führen, d. i. bei Einwirkung von basischen Metalloxyden, Metallhydroxyden, löslichen Carbonaten, überhitztem Wasserdampf oder starken Mineralsäuren, einerseits Glycerin, andererseits einbasische Säuren zu liefern, und zwar vorwiegend Palmitin- und Stearinsäure die festen Fette, Oelsäure die fetten und eine Reihe von ungesättigten Säuren anderer Reihe die trocknenden Oele. Wenn wir von den letzteren, da sie ja nicht in jeder Beziehung die Eigenschaften von Fetten besitzen, vorläufig absehen, dürfen demnach die Fette, als Palmitin-, Stearin- und Oelsäureester eines drei-atomigen Alkohols, des Glycerins, angesehen werden. Bezeichnet I die Structurformel des Glycerins, so stellt II die des neutralen Palmitinsäureesters oder des Tripalmitins, III die des Tristearins, IV die des Trioleïns dar:

I	II	III
$CH_2\,OH$	$CH_2\,O\,.\,OCC_{15}\,H_{31}$	$CH_2\,O\,.\,OCC_{17}\,H_{35}$
|	|	|
$CH\,OH$	$CH\,O\,.\,OCC_{15}\,H_{31}$	$CH\,O\,.\,OCC_{17}\,H_{35}$
|	|	|
$CH_2\,OH$	$CH_2\,O\,.\,OCC_{15}\,H_{31}$	$CH_2\,O\,.\,OCC_{17}\,H_{35}$

$$\begin{array}{l} CH_2\,O\,.\,OCC_{17}\,H_{33} \\ | \\ CH\,O\,.\,OCC_{17}\,H_{33} \\ | \\ CO_2\,O\,.\,OCC_{17}\,H_{33} \\ \quad\quad IV \end{array}$$

In diesen vom Glycerin abgeleiteten Estern erscheinen die drei Hydroxylwasserstoffatome durch jene Reste ersetzt, welche nach Abzug von Hydroxyl von der Palmitinsäure, $C_{16}\,H_{32}\,O_2$ oder $C_{15}\,H_{31}\,CO\,OH$, von der Stearinsäure, $C_{18}\,H_{36}\,O_2$ oder $C_{17}\,H_{35}\,CO\,OH$, und von der Oelsäure, $C_{18}\,H_{34}\,O_2$ oder $C_{17}\,H_{33}\,CO\,OH$, verbleiben. Von den beiden ersten Säuren wissen wir, daß sie der Reihe der gesättigten einbasischen Fettsäuren angehören, während die Oelsäure ein Glied einer zweiten Säurereihe ist, deren einzelne Verbindungen sich von den entsprechenden Fettsäuren durch den Mindergehalt von je zwei Wasserstoffatomen pro Molecül unterscheiden. Man nennt diese Reihe nach ihrem am längsten bekannten Gliede die Oelsäurereihe oder nach der einfachsten ihr angehörigen Verbindung, $C_3\,H_4\,O_2$, Acrylsäurereihe.

Drückt $C_n H_{2n} O_2$ die allgemeine Formel der Fettsäuren aus, so ist $C_n H_{2n-2} O_2$ der allgemeine Ausdruck für die Zusammensetzung der Oelsäuren. Sie sind fähig, mit Halogen, Halogenwasserstoff, unterchloriger Säure und Schwefelsäure additionelle Verbindungen einzugehen, gerade so wie das Aethylen, und werden demnach als ungesättigte Verbindungen angesehen. Man setzt in ihrem Molecül je ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatompaar voraus. Durch Addition von Wasserstoff gehen sie in die zugehörigen Fettsäuren über. Aus Oelsäure wird in dieser Weise Stearinsäure gebildet.

Die oben angeführten Glycerinester finden sich niemals in der Natur rein vor, sondern meist mit einander in wechselnden Verhältnissen gemengt. Zum Theile dieser Umstand, zum Theile die Möglichkeit des Ersatzes der drei Hydroxylwasserstoffatome des Glycerins durch die Reste verschiedener Säuren erklärt die augenscheinlich große Mannigfaltigkeit der Fettarten. Wiewohl dies nicht constatirt ist, hauptsächlich wegen der experimentellen Schwierigkeiten, welche sich einer solchen Untersuchung entgegenstellen, ist die Existenz von Verbindungen wie Dipalmitinstearin*), Distearinpalmitin, Dipalmitinoleïn u. s. w. nicht ausgeschlossen.

Die Fette entstehen in den Pflanzen in bisher nicht aufgeklärter Weise durch einen Reductionsvorgang aus dem Kohlendioxyd, vielleicht durch die Kohlehydrate hindurch. Diese Möglichkeit ist um so weniger von der Hand zu weisen, als durch exacte Fütternngsversuche nachgewiesen ist, daß Stärke im Thierkörper in Fett umgewandelt werden kann. Eine andere Quelle für das thierische Fett bildet das Eiweiß der animalischen Nahrung. Ein Theil davon dient zum Aufbau der Organe, soweit sie aus Eiweiß bestehen, ein anderer wird im Thierkörper unter Bildung von Kohlendioxyd, Wasser und Harnstoff, $CO\begin{matrix}<NH_2\\<NH_2\end{matrix}$, vollständig zerstört und ein dritter geht in Fett über. Das vegetabilische sowohl wie das animalische Fett bildet einen integrirenden Bestandtheil unserer Nahrung. Beide Fettarten haben überdies seit jeher in der Seifenfabrikation und entweder als solche oder in Form der aus ihnen zu gewinnenden festen Fettsäure zu Beleuchtungszwecken, endlich als Schmiermittel die ausgedehnteste praktische Verwertung gefunden.

Die Seifenfabrikation besteht im wesentlichen in der Ueberführung der Fette in die Alkalisalze der Fettsäuren, welche eben als Seifen bezeichnet werden.

Dieses Ziel kann in sehr verschiedener Weise erreicht werden. Am längsten im Gebrauche ist die Verwendung der Alkalien zur Zerlegung der Fette. Die Seifensieder stellten sich früher, selbstverständlich ohne zu wissen, daß dadurch Aetzkali und Aetznatron gebildet wird, die Seifenlauge durch

*) Darunter ist Glycerin verstanden, in welchem zwei Wasserstoffatome durch Palmitinsäurereste und das dritte durch einen Stearinsäurerest ersetzt ist. Den anderen Namen kommt eine ganz analoge Bedeutung zu.

Wechselwirkung von gebranntem und abgelöschtem Kalk und Holzaschenlauge her, von welcher uns bekannt ist, daß sie große Mengen Kaliumcarbonat neben kleineren Mengen kohlensauren Natriums enthält. Jetzt wird die Erzeugung des Aetzkali und Aetznatrons den Sodafabrikanten überlassen. Für die gewöhnlichen Seifen wird entweder Talg oder Palmöl verwendet, welches durch Pressen aus der Frucht einer Palmenart gewonnen wird. Für feinere Seifensorten wird Olivenöl verarbeitet. Die Verseifung führt einerseits zur Bildung von Glycerin und anderseits zur Entstehung von palmitin-, stearin- und ölsaurem Kalium oder Natrium. Als typisches Beispiel mag in nachfolgender Gleichung die Verseifung des Tripalmitins vorgeführt werden:

$$C_3H_5(OC_{16}H_{31}O)_3 + 3NaOH = C_3H_5(OH)_3 + 3C_{16}H_{31}O_2Na.$$

Das bei dieser Reaction entstehende Glycerin bleibt nach Abscheidung der Seife in Lösung und wurde früher, bevor man diesen Körper kannte, weggeschüttet, jetzt aber wird es daraus in großen Massen gewonnen.

Es ist nicht gleichgiltig, ob man mit Aetzkali oder Aetznatron verseift. In ersterem Falle gewinnt man eine harte oder Kernseife, in letzterem eine weiche oder Schmierseife. Für den technischen Gebrauch und auch für die Haushaltung kommen nur die Kernseifen in Betracht, die ja überdies wegen des geringen Preises des Aetznatrons die wohlfeileren sind. Je nach dem Material, aus welchem die Seife hergestellt ist, unterscheidet man Talgseife, Oelseife, Palmölseife, Cocosnußölseife, Thranseife und Oelsäureseife. Die letztere gewinnt man aus der bei der Fabrikation des Stearinkerzenmaterials abfallenden freien Oelsäure. Zu ihrer Herstellung genügt schon Kochen der Säure mit Sodalösung. Wiewohl streng genommen nicht hierhergehörig, mag auch die Harzseife erwähnt werden, welche durch Kochen von Colophonium mit Soda entsteht und wesentlich abietinsaures Natrium ist. Je nach der Art der Arbeit nach der eigentlichen Verseifung unterscheidet man die eigentliche Kernseife, die geschliffene oder glatte Seife und die gefüllte Seife.

Die Kernseife erhält man, indem man nach erfolgter Verseifung durch Zusatz von Kochsalz (das Aussalzen) die Abscheidung der Seife aus ihrer Lösung in Gestalt halbflüssiger, rundlicher Klümpchen oder Körner bewirkt, die flüssige Unterlauge von diesen trennt und die gewonnene Abscheidung für sich »zum Kern siedet«, d. h. so lange erhitzt, bis eine blasenfreie, beim Erkalten theilweise krystallinisch erstarrende Masse entstanden ist. Die Kernseife ist die beste, aber jetzt am wenigsten dargestellte Seifensorte.

Die glatte Seife erhält man durch das »Schleifen« der Kernseife. Diese wird nämlich unter Zusatz von Wasser oder sehr schwacher Lauge in Kesseln gesotten, bis sie die Krystallisationsfähigkeit verloren hat. Sie unterscheidet sich von der Kernseife durch ihren größeren Wassergehalt.

Bei der Erzeugung der gefüllten Seife wird Unterlauge und Seife gar nicht getrennt, sondern das Ganze während des Auskühlens erstarren gelassen. Das Product enthält trotz seines trockenen Aussehens doch eine

außerordentlich große Menge von Wasser und ist dementsprechend unter allen Seifensorten am wenigsten ausgiebig. Namentlich die Cocosnußölseife besitzt das Vermögen, große Mengen von Wasser zu binden, ohne dies in ihrem Aussehen zu verrathen. Sie ertheilt diese Eigenschaft auch anderen Seifen, die sie an und für sich nicht in so hohem Maße besitzen. Den meisten Seifenconsumenten ist dieser Umstand nur wenig bekannt. Die Seifensieder, die jetzt mit Vorliebe gefüllte Seifen fabriciren, heimsen auf diese Art oft einen kaum als redlich zu bezeichnenden großen Gewinn ein. Diese Producte erhalten bis zum Dreifachen vom Gewichte des Fettes an Wasser. Dazu kommt noch, daß man auch die Eigenschaft der Seife, wertlose Petroleumrückstände u. dgl. in großer Menge und für den Laien unauffällig aufzunehmen, in weitestem Ausmaße zur Verfälschung der Seifen verwendet. Ein anderes beliebtes Verfälschungsmittel besteht in der Beimengung von relativ großen Mengen von Harzseife. Diese Manipulation ist namentlich in England sehr beliebt. Nur eine regelrechte Untersuchung des Wassergehaltes, der Art und Menge der Fettsäuren, des Alkaligehaltes und der fremden Bestandtheile, wie Kohlenwasserstoffe und Harz, vermag den Seifenconsumenten vor Täuschungen zu schützen.

Zur Erklärung der reinigenden Wirkung der Seife nahm man vielfach an, daß sie infolge ihrer Fähigkeit, durch größere Mengen von Wasser einerseits in freies Alkali, anderseits in eine lose Verbindung von freier Fettsäure mit neutralem fettsauren Salze zerlegt zu werden, vermöge der in den Seifenlösungen vorhandenen freien Base lösend auf das aus den Talgdrüsen der Haut oder aus anderen Quellen stammende Fett der Wäsche wirke und dadurch auch die Loslösung fester Unreinigkeiten, wie Staub u. dgl., welche eben vermöge des Fettes am Gewebe adhäriren, herbeiführe. Diese chemische Wirkung werde durch den mechanischen Effect des steifen Seifenschaumes, der eine weitere innige Berührung des losgelösten Schmutzes mit dem Gewebe hindert, unterstützt. Man kommt jedoch auch mit der aus der Erfahrung geschöpften Annahme aus, daß Seifenlösungen die Eigenschaft zukomme, das durch Reiben und Bürsten vom Zeuge losgelöste Fett zu benetzen und suspendirt zu erhalten und so zu beseitigen. Die letztere Erklärungsweise ist die wahrscheinlichere, wenn auch die Dissociation der Seife durch Wasser zu freiem Alkali und freier Säure feststeht.

Auch die Erzeugung der Kerzen gehört wie die Seifensiederei zu den ältesten Industriezweigen. Aus Talg oder Wachs bereitete Kerzen wurden, da ihr Rohmaterial keiner oder nur einer sehr einfachen Vorbereitung bedarf, schon seit unvordenklichen Zeiten zur Beleuchtung gebraucht. Die Verwendung des Ceresins, Paraffins und der festen Fettsäuren als Kerzenmaterial gehört hingegen der neueren Zeit an. Diese Säuren, das technische »Stearin«, sind, wie uns bereits bekannt, ein Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure. Das Rohmaterial für ihre Gewinnung ist ausschließlich Rinds- oder Hammeltalg oder Palmöl. Nur in den Vereinigten Staaten Nord-

amerikas gesellt sich das dort billige Schweineschmalz hinzu. In neuerer Zeit hat seiner Billigkeit wegen das Palmöl allen übrigen Fettarten, die bei der Kerzenerzeugung in Betracht kommen, den Rang abgelaufen.

Bevor wir in die Besprechung jener Operationen, die zur Gewinnung der festen Fettsäuren nothwendig sind, eingehen, wollen wir eine kurze Charakteristik der reinen Palmitin- und Stearinsäure, sowie der Oelsäure geben, weil die Kenntniß der wesentlichen Eigenschaften dieser Verbindungen das Verständniß der Stearinfabrikation erleichtert. Die Palmitinsäure kommt außer in den Fettarten gebunden an Glycerin auch im japanischen Wachs, ferner, an Cetylalkohol, $C_{16}H_{34}O$, gebunden, im Walrath und als Aether des Myricylalkohols im Bienenwachse vor. Der Cetylalkohol verhält sich zur Palmitinsäure gerade so wie der Aethylalkohol zur Essigsäure und kann dementsprechend durch Oxydation in die Säure übergeführt werden. Auch Ölsäure kann durch eine Art Oxydationsproceß in Palmitinsäure umgewandelt werden, so beim Schmelzen der ungesättigten Säure mit Kali. Daneben entsteht Essigsäure. Entsprechend der Regel, daß die Molecüle ungesättigter Kohlenstoffverbindungen gerade an der Stelle der doppelten Bindung leichter angreifbar sind, zieht man aus dem Verhalten der Ölsäure den Schluß, daß vom Carboxyl an gerechnet das zweite und dritte Kohlenstoffatom im 18gliedrigen Kohlenstoffatomsysteme der Oelsäure doppelt gebunden seien. Die Palmitinsäure sieht man für eine normale Säure an, d. h. man nimmt an, daß ihre 16 Kohlenstoffatome zu einer unverzweigten Kette verbunden sind.

Man stellt die reine Palmitinsäure dar, indem man Palmöl mit Kalilauge verseift, die Lösung der erhaltenen Seife durch Zusatz von Salzsäure zersetzt und die ausgeschiedene Palmitinsäure so oft aus Alkohol umkrystallisirt, bis sie den unveränderlichen Schmelzpunkt 62° zeigt. Sie siedet unter gewöhnlichem Drucke theilweise unzersetzt zwischen 339 und 356°, vollkommen unzersetzt im luftverdünnten Raume unter 100 Millimeter Druck bei 268·5°. Nur ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich, alle anderen unlöslich.

Die Stearinsäure kommt neben der Palmitinsäure als Glycerid in den Fetten vor. Je höher der Schmelzpunkt eines Fettes, um so reicher ist es an Stearinsäure. Am reichsten daran ist der Hammeltalg. Dieser wird daher zu ihrer Gewinnung in genau derselben Weise verarbeitet, wie Palmöl zur Gewinnung der Palmitinsäure. Sie schmilzt bei 69·2° und siedet unter 100 Millimeter Druck unzersetzt bei 287°, unter gewöhnlichem Drucke sich theilweise zersetzend bei 359—383°. Ihre Salze gleichen denen der Palmitinsäure.

Die Oelsäure ist als Trioleïn in den fetten Oelen enthalten. Aber auch die verschiedenen Talgsorten enthalten neben den Glyceriden der Palmitin- und Stearinsäure in untergeordneter Menge Oelsäureglycerid. Zu ihrer Gewinnung bedient man sich am besten des Mandelöls, welches man verseift, um sodann die freie Oelsäure abzuscheiden, in das Bleisalz umzuwandeln und dieses mit Aether zu extrahiren. Nur das ölsaure Blei wird von diesem Lösungsmittel aufgenommen, etwa vorhandenes

palmitin= und stearinsaures Salz bleibt ungelöst. Das gereinigte Bleioleat wird durch Salzsäure zerlegt. Die nun erhaltene Oelsäure wird ins Baryumsalz übergeführt, dieses durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollends gereinigt und mit Weinsäure zerlegt. So erhält man die Verbindung in Form eines bei 14° schmelzenden Körpers. Weniger reine Oelsäure oxydirt sich freiwillig an der Luft und auch die reine wird von Salpetersäure lebhaft oxydirt. Neben nicht flüchtigen Säuren, die der Reihe der Oxalsäuren angehören, entstehen hierbei die Fettsäuren von der Ameisensäure an bis zur Caprinsäure. Durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure auf 200° wird sie zur Stearinsäure reducirt. Eine Spur von salpetriger Säure wandelt sie in bisher unaufgeklärter Weise in eine isomere feste Säure um, in Elaïdinsäure. Von ihren Salzen sind nur die der Alkalien in Wasser löslich, hingegen alle in trockenem Zustande löslich in Aether. Das ölsaure Natrium bildet den Hauptbestandtheil der aus Olivenöl durch Verseifung mit Natronlauge dargestellten medicinischen Seife. Das Bleisalz, in ähnlicher Weise aus Olivenöl und Bleioxyd gewonnen, findet als Bleipflaster medicinische Anwendung.

Anschließend an diese Säuren beschreiben wir das zweite Spaltungsproduct der Fette, das Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$. Dieser dreiatomige Alkohol ist außer in Form seiner Fettsäureverbindungen in Fetten, auch im freien Zustande im Weine und im Biere enthalten. Im Großen gewinnt man das Glycerin in noch zu beschreibender Weise bei der Darstellung der technischen Stearinsäure, im Kleinen durch Verseifung von Talg mit 4 Procent gelöschtem Kalk im Papin'schen Topfe. Dabei entsteht unlösliche Kalkseife und wässerige Glycerinlösung, welche, concentrirt und mit überhitztem Wasserdampf destillirt, die reine Verbindung liefert.

In vollkommen reinem Zustande bildet es zerfließliche rhombische Krystalle vom Schmelzpunkte 17°, vom Siedepunkte 290°. In weniger reinem Zustande ist das Glycerin syrupös. Es schmeckt intensiv süß und ist im Wasser in jedem Verhältnisse löslich. Mit Wasserdämpfen von gewöhnlichem Drucke ist es sehr wenig, mit hochgespanntem leicht flüchtig. Es brennt mit blauer nicht leuchtender Flamme. Mit verdünnter Salpetersäure oder mit Brom= und Natriumcarbonatlösung oxydirt, liefert es ein Gemenge zweier isomerer Körper von der Zusammensetzung $C_3H_6O_3$, Glycerose genannt, welches in vielen Stücken sich den eigentlichen Zuckerarten ähnlich verhält. So reducirt es Fehling'sche Lösung, liefert mit Phenylhydrazin osazonähnliche Verbindungen und unterliegt der alkoholischen Gährung. Man nimmt an, daß es den Aldehyd des Glycerins, $CH_2OH.CHOH.CHO$, und das Dioxyaceton, $CH_2OH.CO.CH_2OH$, enthalte. Die Bildung dieser Körper erfolgt nach den allgemeinen Regeln, denen sich primäre und secundäre Alkohole bei Oxydationen unterordnen. Aus der Structurformel des Glycerins $CH_2OH.CHOH.CH_2OH$ geht hervor, daß es als ein doppelt-primärer und gleichzeitig secundärer Alkohol angesehen wird. Wird bei der

Oxydation die Gruppe CH_2OH angegriffen, so entsteht der Glycerinaldehyd, während durch Uebergang der Gruppe $CH OH$ in CO die ketonartige Verbindung gebildet wird:

$$CH_2OH.CHOH.CH_2OH + Br_2 + Na_2CO_3 = CH_2OH.CHOH.$$
$$.CHO + 2\,NaBr + CO_2 + H_2O$$
$$CH_2OH.CHOH.CH_2OH + Br_2 + Na_2CO_3 = CH_2OH.CO.CH_2OH +$$
$$+ 2\,NaBr + CO_2 + H_2O.$$

Bei der schonenden Oxydation des Glycerins spielen sich nun beide Reactionen gleichzeitig ab.

Die Bedeutung der Glycerose für die Synthese der Zucker ist bereits an anderer Stelle gewürdigt worden. Auch das sonstige Verhalten des Glycerins entspricht seinem Alkoholcharakter. Durch Ersatz der Hydroxylwasserstoffe durch Metalle liefert es Glycerate, z. B.:

$$CH_2ONa.CHOH.CH_2OH \text{ und } \begin{array}{l} CH_2\,.\,CH\,.\,CH_2OH \\ \;|\qquad\;| \\ \;O\qquad O \\ \quad\diagdown\;\diagup \\ \quad\; Pb \end{array}$$

Durch Einwirkung von Säuren, Säurechloriden und Säureanhydriden entstehen Glycerinester oder Glyceride, z. B. $CH_2(OOC.CH_3).CH(OOCCH_3).$ $.CH_2(OOCCH_3)$ Essigsäureglycerinester, Glycerid der Essigsäure oder Triacetin. Chlor- oder Bromwasserstoffsäure oder die entsprechenden Phosphorhalogenide führen das Glycerin durch theilweisen oder vollständigen Ersatz der Hydroxyle mittelst Halogen in die sogenannten Chlor- und Bromhydrine über, z. B. $CH_2Cl.CHOH.CH_2OH$, Monochlorhydrin. CH_2Cl $.CHCl.CH_2OH$, Dichlorhydrin*) $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$, Trichlorhydrin.

In etwas anderer Weise wirkt die Jodwasserstoffsäure ein. Ohne Zweifel führt auch sie das Glycerin in Trijodhydrin über. Auf dieses wirkt aber Jodwasserstoffsäure reducirend ein, so daß schließlich Isopropyljodid entsteht. Dies ist der beste Weg zur Darstellung dieser und aus ihr aller anderen Isopropylverbindungen:

$$\begin{array}{lcl} CH_2J + HJ & & CH_3 + J_2 \\ | & & | \\ CHJ & = & CHJ \\ | & & | \\ CH_2J + HJ & & CH_3 + J_2 \end{array}$$

Durch eine andere Reihe von Reactionen vermag man das Glycerin in Allylverbindungen umzuwandeln, welche sämmtlich das Radical-Allyl, C_3H_5 oder $CH_2 = CH - CH_2 -$, enthalten. So entsteht durch Einwirkung von Jodphosphor das Allyljodid, $CH_2 = CH - CH_2J$, und durch Einwirkung

*) Vom Mono- und Dichlorhydrin ist noch je ein Isomeres bekannt: $CH_2OH.$ $.CHCl.CH_2OH$ und $CH_2Cl.CHOH.CH_2Cl$.

von Oxalsäure wird Allylalkohol $CH_2 = CH - CH_2\,OH$ gebildet. Das Allyljodid verdient besondere Erwähnung, weil es durch Wechselwirkung mit Rhodankalium oder Sulfocyankalium KCNS auf synthetischem Wege das scharfriechende künstliche Senföl, $C_3\,H_5\,CNS$, (Allylsulfocyanid) liefert. Durch Wasserentziehung entsteht aus Glycerin das Akroleïn*), $CH_2 = CH - CHO$, der dem Allylalkohol entsprechende Aldehyd. Es ist dies ein öliger Körper, der einen furchtbar scharfen, zu Thränen reizenden Geruch besitzt. Die bloßen Spuren desselben, die sich beim Anbrennen von Fett bilden, genügen schon, um den Fettdämpfen den allbekannten beißenden Geruch zu ertheilen. Durch Oxydation erhält man aus Akroleïn Akrylsäure, $CH_2 = CH - CO\,OH$. Die Akrylsäure ist das erste Glied in der Reihe der ungesättigten Säuren $C_n\,H_{2n-2}\,O_2$, in welche, wie wir wissen, auch die Oelsäure gehört.

Es genügt diese Reactionen des Glycerins, welche praktisch nicht verwertbar sind, bloß angedeutet zu haben. Hingegen soll am Schlusse dieses Capitels der Salpetersäureester, der, unter dem Namen Nitroglycerin bekannt, in der Sprengtechnik ausgedehnte Anwendung findet, noch besonders besprochen werden.

Zur Gewinnung des Stearins müssen die Fette in die Fettsäuren und Glycerin zerlegt werden. Diese Zerlegung kann nun nach verschiedenen Methoden vorgenommen werden: durch Verseifung mit Kalk, mit Schwefelsäure, mit erhitztem Wasser unter Hochdruck, und endlich mit überhitztem Wasserdampfe.

1. Verseifung mit Kalk. Zu je 5 Theilen Talg und 8 Theilen Wasser, welche durch Dampfheizung warm gehalten werden, werden 14 Procent vom Gewichte des Talgs an gebranntem Kalke, welcher abgelöscht und mit 5·3 Theilen Wasser zu Kalkmilch angerührt wurde, unter stetem Umrühren allmählich hinzugefügt. Nach etwa achtstündigem Erhitzen kann die unlösliche Kalkseife von der wässerigen Glycerinlösung getrennt und die letztere durch Eindampfen und Destillation auf Glycerin verarbeitet werden. Der Kalkseife werden 4·17 Theile 30procentiger Schwefelsäure in der Wärme zugesetzt. Der dabei gebildete Gyps sinkt größtentheils zu Boden, während die Fettsäuren in geschmolzenem Zustande auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen, von wo sie in eine zweite Kufe abgelassen werden, um dort heiß mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen zu werden. Dadurch werden die letzten Reste von Gyps und Kalk entfernt. Man überläßt die geschmolzene Säure eine Zeit lang der Ruhe, damit die Wassertheilchen sich vollständig zu Boden setzen und preßt sie, nachdem sie erkaltet und erstarrt ist, vorerst in der Kälte, sodann bei 35 bis 40° in hydraulischen Pressen, wodurch die flüssige Oelsäure entfernt und nur Palmitin- und Stearinsäure als fester Preßrückstand erhalten wird. In diesem Zustande ist die Fettsäuremasse noch gefärbt und wird daher behufs Bleichung

*) Vom griechischen akros, scharf.

einige Tage dem Lichte ausgesetzt und schließlich sortirt. Hierauf folgt noch eine Reinigung der Sorten durch Umschmelzen und Waschen mit sehr verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser. Die Fettsäuren sind nun zur Verarbeitung auf Kerzen geeignet. Mitunter pflegt man auch die Kalkmenge von 14 auf 4, ja selbst 2 Procent des Talggewichtes zu verringern, muß aber in diesem Falle die Mischung in geschlossenen Gefäßen auf etwa 170° C. erhitzen. Dieses von De Milly modificirte Verfahren der Kalkverseifung, welches unter anderen in der Wiener Apollokerzenfabrik und in der Sarg'schen Fabrik in Liesing in Gebrauch ist, ist sehr ökonomisch, da man entsprechend dem geringeren Kalkverbrauch auch weniger Schwefelsäure benöthigt.

2. Die Verseifung mit Schwefelsäure und darauffolgende Destillation mit überhitztem Wasserdampf. Das geläuterte Fett wird im Verseifungskessel, der aus mit Blei überzogenem Schwarzblech besteht, mit einem Rührapparat versehen ist und durch Außendampf geheizt werden kann, mit 6 bis 12 Procent Schwefelsäure von 60° Baumé auf 115° unter stetem Umrühren erhitzt. Unter Aufblähung der Masse entwickelt sich infolge der Einwirkung der Schwefelsäure auf einen Theil des entstehenden Glycerins und die im Fett niemals fehlenden Verunreinigungen reichlich Schwefeldioxyd. Das Fett selbst geht in einem Gemenge von Schwefelsäureäthern des Glycerins, freien Fettsäuren und Additionsproducten der Oelsäure und der Schwefelsäure über. Verbindungen der letzten Art entstehen ganz ähnlich, wie aus Aethylen und Schwefelsäure, Aethylätherschwefelsäure, $C_2 H_5 HSO_4$, gebildet wird, und so wie diese durch Erhitzen mit Wasser in Aethylalkohol, so geht das Schwefelsäure-Additionsproduct der Oelsäure in hydroxylirte Stearinsäure über, wenn dasselbe mit Wasser in der Hitze zusammenkommt:

$$C_{18} H_{33} CO OH + H_2 SO_4 = C_{18} H_{34} \begin{cases} SO_4 H \\ CO OH \end{cases}$$

$$C_{18} H_{34} \begin{cases} SO_4 H \\ CO OH \end{cases} + HOH = C_{18} H_{34} \begin{cases} OH \\ CO OH \end{cases} + H_2 SO_4.$$

Wird daher nach der Einwirkung der Schwefelsäure das Product mit Wasserdampf von 200° destillirt, so geht Palmitin- und Stearinsäure, gemengt mit Oxystearinsäure, welche gleichfalls fest ist, über.

3. Verseifung mit Wasser unter Hochdruck. Das Fett wird in einem geschlossenen Kessel mit 10 bis 20 Procent Wasser, welchem man zweckmäßig 1 bis 10 Procent Schwefelsäure zugesetzt hat, auf 180 bis 200° erhitzt. Hierdurch findet die Verseifung im Sinne folgender Gleichung statt:

$$\underset{\text{Tripalmitin}}{C_3 H_5 O_3 (C_{16} H_{31} O)_3} + 3 H_2 O = \underset{\text{Glycerin}}{C_3 H_5 (OH)_3} + \underset{\text{Palmitinsäure.}}{3 C_{16} H_{32} O_2}$$

4. Die Verseifung mit überhitztem Wasserdampfe von 290 bis 315° C. erfolgt nach derselben Gleichung. Das überdestillirte Glycerin

wird durch nochmalige Dampfdestillation gereinigt und die Fettsäuren, nach Befreiung von der Oelsäure durch Kalt- und darauffolgendes Warmpressen, ohne weiteres der Kerzenfabrikation zugeführt. Der flüssigbleibende Antheil der Fettsäuren, der bei ihrer Reinigung durch Pressen im Betrage von 15 Procent derselben gewonnen wird, ist früher nur auf Seife verarbeitet worden. Jetzt versteht man die darin enthaltene Oelsäure durch Schmelzen mit Kali in Palmitinsäure überzuführen:

$$\underset{\text{Oelsäure}}{C_{18}H_{34}O_2} + 2\,KOH = \underset{\text{palmitinsaures Kalium}}{C_{16}H_{31}O_2K} + \underset{\text{essigsaures Kalium.}}{C_2H_3O_2K} + H_2$$

Die Anwendung gewisser Kunstgriffe, namentlich der Zusatz von Paraffin, welches die Ueberhitzung der Schmelze verhindert und die Masse flüssiger macht, haben die Anwendung des billigeren Aetznatrons an Stelle des Kalis ermöglicht.

Die Erzeugung der Kerzen zerfällt 1. in die Herstellung des Dochtes, 2. in das Einziehen desselben in die Formen, 3. in das Gießen und 4. in das Ziehen und Abschneiden der fertigen Kerzen.

Der Docht ist aus Baumwollgarn gefertigt, bei Talg- und Wachskerzen auch jetzt noch wie früher immer, bloß gedreht, meist aber geflochten. Er wird nach einem Vorschlage Payen's mit einer Borsäurelösung, die 5 bis 6 Gramm im Liter enthält, getränkt. Beim Brennen der Kerze schmilzt die als Asche des verbrannten Dochtantheiles übrig bleibende Borsäure zu einer Perle, deren Gewicht den verkohlten Docht aus der Flamme herausbiegt, wo er in Berührung mit dem Luftsauerstoffe vollständig verbrennt und so den Gebrauch einer Lichtputzscheere entbehrlich macht.

Diese Dochte werden in Formen (Fig. 251), welche unten eine kleine Oeffnung besitzen, etwas konisch zulaufen und oben mit einem Trichter versehen sind, vermittelst eines Drahthakens eingezogen und im Trichter befestigt. Würde man nun das geschmolzene Stearin ohne weiteres in die Formen eingießen, so würde es daselbst zu größeren Krystallblättern erstarren und die Kerze bekäme ein scheckiges Aussehen. Es wird die Fettsäure daher unter stetem Umrühren bis nahe zum Erstarrungspunkte erkalten gelassen und dann erst in die auf 50° erwärmten Formen gegossen. Wenn, wie dies jetzt meistens geschieht, das Stearin mit circa 20 Procent Paraffin versetzt wird, ist die Bildung größerer Krystalle auch ohne Umrühren nicht zu befürchten. Die Formen sind meist in einer größeren Anzahl zu Batterien vereinigt und die Stelle des Trichters versieht in diesem Falle ein gemeinsamer durchlöcherter Behälter, in dessen Löcher die einzelnen Formen eingeschraubt sind. Noch bevor das Stearin, welches auch den Eingußbehälter erfüllen muß, erstarrt ist, wird eine nach unten mit Blechklammern versehene Eisenstange in dasselbe eingesenkt, an welcher man vermittelst einer Zahnstange und Kurbel, mit welcher man sie in Verbindung setzt, die Kerzen nach dem Erkalten aus den Formen herausheben kann. Ist dies geschehen, so werden sie vermittelst eines Messers vom Gießkopfe, das ist dem im Eingußgefäße

befindlichen Stearin, getrennt. Beim Herausziehen der Kerzen wird selbstthätig neuer Docht, der sich auf je einer Spule unter je einer Form befindet, eingezogen. Figur 252 zeigt einen derartigen Gießapparat. In der untersten Abtheilung befinden sich die Dochtspulen und, über derselben von ihr durch einen Zwischenraum getrennt, eine zweite Abtheilung, in der sich die Formen in Gruppen von je 16 befinden. Diese Abtheilung kann, je nach Bedarf durch Wasserdampf geheizt oder vermittelst eines Gebläses durch Zuführung von kalter Luft gekühlt werden. Die Ziehvorrichtung K kann in Schienen über jede Batterie geführt werden, aus welcher die Kerzen gezogen werden sollen.

Fig. 251.

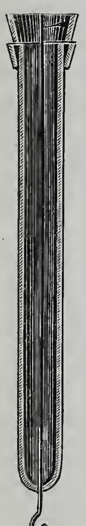
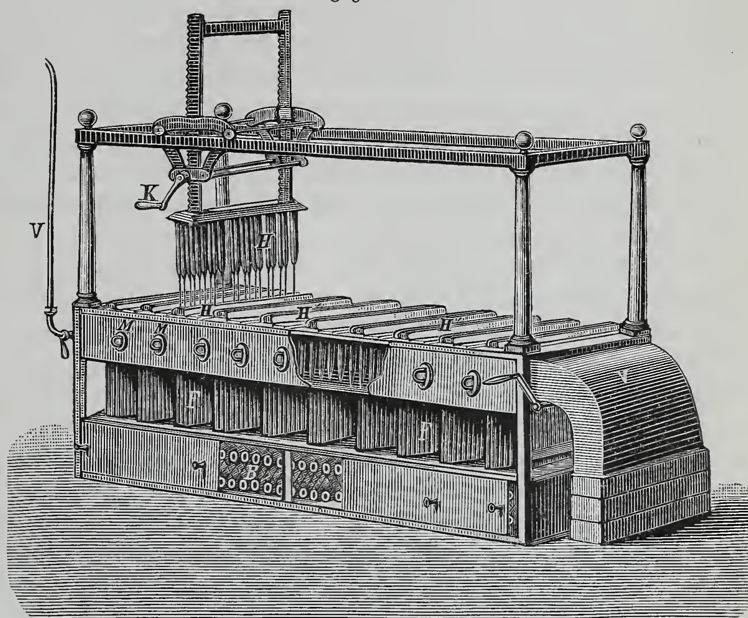


Fig. 252.



Während die Stearinkerzen gegossen werden, pflegt man Unschlittkerzen auch zu »ziehen«, das heißt, durch wiederholtes Eintauchen in geschmolzenen Talg zu erzeugen. Wachskerzen stellt man am häufigsten durch »Angießen« her. Man versteht darunter das Begießen des stetig gedrehten Dochtes mit geschmolzenem Wachs, bis sie die gewünschte Dicke erlangt haben. Ihre letzte Vollendung erhalten sie durch Rollen auf einer Marmor- oder Holzplatte. Der Docht der Wachskerzen muß vor dem Angießen vollkommen mit flüssigem Wachs getränkt sein, weil sonst um denselben herum ein Hohlraum entsteht. Die mehrere Kilogramm schweren Kirchen- und Altarkerzen verfertigt man, indem man aus dem erweichten Wachs auf dem Rolltische Cylinder von der gewünschten Kerzenlänge und -dicke formt, in die-

selben vermittelst eines zugeschärften linealähnlichen Geräthes eine bis in die Mitte des Querschnittes reichende Längsrinne drückt, den Docht einlegt, die Rinne mit Wachs ausfüllt und die Kerze fertig rollt.

Das Wachs muß vor seiner Verarbeitung gebleicht werden, da es bekanntlich in seinem natürlichen Zustande gelb gefärbt ist. Sich dazu des Chlors zu bedienen, geht aus mehreren Gründen nicht an. Das chlorgebleichte Wachs wäre spröde und enthielte außerdem chlorhältige Kohlenstoffverbindungen. Solche Kerzen würden beim Brennen Chlorwasserstoff erzeugen, welches bekanntlich die Athmungsorgane irritirt. Man bedient sich daher zur Entfärbung des Wachses meist des Terpentinöls, von welchem man eine geringe Menge dem durch Umschmelzen mit Alaun geläuterten, noch flüssigen Wachse zusetzt, um das nach dem Erkalten in Form dünner Bänder gebrachte Material längere Zeit hindurch dem Lichte und der Luft auszusetzen. Unter diesen Umständen nimmt Terpentinöl bekanntlich Sauerstoff in Form des Ozons auf, welch letzteres den gelbfärbenden Bestandtheil des Wachses in eine ungefärbte Substanz umwandelt. Statt der Terpentinölbleiche ist zu demselben Zwecke die Einwirkung einer kleinen Menge von übermangansaurem Kalium und Schwefelsäure oder chromsaurem Kalium und Schwefelsäure auf das warmgehaltene Wachs empfohlen worden.

Die Wachsarten besitzen eine von der der eigentlichen Fette abweichende Constitution. Sie sind wohl wie diese Gemische von Estern, aber nicht des Glycerins, sondern hochmolecularer einatomiger Alkohole. Sie enthalten außerdem hochmoleculare freie Fettsäuren. Das gewöhnliche Bienenwachs besteht aus einem in Alkohol löslichen und einem darin unlöslichen Theile. Der erstere besteht wesentlich aus Cerotinsäure, $C_{27} H_{54} O_2$, der letztere aus Palmitinsäure-Melissylester, $C_{30} H_{61} (OC_{16} H_{31} O)$. Das Bienenwachs scheint als solches bereits in den Pflanzen enthalten zu sein, denen es die Bienen zusammen mit dem Honig entnehmen. Eine andere Wachsart, das chinesische Wachs, stammt aus der Wachsschildlaus, welche es auf den Blüthen, namentlich von Rhus succedanea ablagert. Es ist dem Walrath sehr ähnlich, vollkommen weiß, krystallinisch, spröde und von faserigem Bruche. Während das Bienenwachs schon bei 61^0 schmilzt, verflüssigt sich das chinesische erst bei 82^0. Sein Hauptbestandtheil ist der Cerotinsäureester des Cerylalkohols, also $C_{27} H_{53} O_2 (C_{27} H_{55})$. Das Carnaubawachs bildet den Ueberzug der Blätter einer Palmenart Südamerikas. Es besitzt dieselbe Schmelzbarkeit wie das chinesische Wachs und besteht wesentlich aus Palmitinsäure-Melissylester. Außerdem enthält es noch Kohlenwasserstoffe und verschiedene andere hochmoleculare Alkohole und Säuren. Seines hohen Schmelzpunktes wegen wird es als Zusatz zum Stearin und Ceresin bei der Kerzenfabrikation verwendet. Der Walrath endlich (Cetaceum Spermaceti) ist ein Fettkörper, welcher dem Pottfische, der sich in der Nähe der Küsten Brasiliens und Neusüdwales aufhält, entstammt. So lange das Thier lebt, ist der Walrath in einem anderen leicht schmelzbaren Fette gelöst, welches durch die Körperwärme

flüssig gehalten wird. Nach dem Tode des Thieres erstarrt dieser flüssige Walrath und wird durch Pressen von dem Oele befreit, und so in Form einer bei 45° schmelzenden farblosen, perlmutterglänzenden, durchscheinenden, blättrig krystallinischen, sich fettig anfühlenden Masse gewonnen. Ein einziger Pottfisch soll bis 5000 Kilogramm flüssigen und bis 3000 Kilogramm festen Walraths liefern. Sein Hauptbestandtheil ist Palmitinsäure-Cetylester. Doch sind auch Cetylester anderer Säuren darin vorgefunden worden. Mit etwas weißem Wachse, Paraffin oder Ceresin vermengt, wird er namentlich in England zu theueren Luxuskerzen verarbeitet, welche durch vollkommen weiße Farbe und alabasterähnliche Beschaffenheit ausgezeichnet sind.

Anhangsweise seien hier auch einige Verwendungen des Glycerins, des zweiten Hauptproductes der Verseifung der Fette, besprochen.

Um aus dem sogenannten Glycerinwasser, welches nach der Kalk- oder Wasserverseifung der Fette bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf mit den Fettsäuren übergegangen ist, reines Glycerin zu gewinnen, wird bei möglichst niedriger Temperatur bis zum specifischen Gewichte 1·15 eingedampft und sodann mehrere Stunden bei 100° der Wirkung durchgehenden Wasserdampfes ausgesetzt, bis das Destillat aufhört, sauer zu reagiren. Nun steigert man die Temperatur bis 180°, ohne mit dem Durchblasen von Dampf aufzuhören. Das Glycerin verflüchtigt sich unter diesen Umständen und liefert durch fractionirte Abkühlung eine Reihe von Destillaten, die umsomehr Glycerin enthalten, bei je höherer Temperatur sie sich condensirt haben. Im ersten Condensator verdichtet sich fast wasserfreies Glycerin, im zweiten Wasser, welches wenig, und im dritten Wasser, welches kaum noch Glycerin enthält. Die glycerinarmen Destillate werden zum Verdünnen des Rohglycerins verwendet. Zur vollständigen Reinigung des raffinirten wasserfreien Glycerins führt man dieses nach einem Verfahren, das geheim gehalten wird, das aber allem Anscheine nach im Abkühlen und Einwerfen bereits vorhandener Glycerinkrystalle besteht, in den krystallisirten Zustand über.

Die Verwendungen des Glycerins sind sehr mannigfaltig. Da es bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich verdampft und außerdem sehr hygroskopisch ist, dient es dazu, die verschiedensten Gegenstände, welche feucht gehalten werden sollen, vor dem Austrocknen zu bewahren, so den Modellirthon, Senf, Schnupftabak, Leimgallerte, die zur Anfertigung der Buchdruckerwalzen und der Hectographenmasse dient, u. dgl. Es findet außerdem in der Kosmetik als solches zur Pflege der Haut und Haare und als Zusatz zu Seifen, und da es zu den antiseptischen Substanzen gehört, auch zur Conservirung von Früchten Anwendung. Hier ersetzt es wegen seiner Süßigkeit gleichzeitig den Zucker. Aus demselben Grunde bedient man sich seiner bei der Fabrikation von Liqueuren, Fruchtsäften, Punschessenz u. s. w. Der Zusatz von Glycerin zu Wein und Bier, das sogenannte Scheelisiren, bezweckt zum Theile Versüßung dieser Getränke, zum Theile soll es sie völlmundiger

machen. Leder mit Glycerin getränkt, bleibt geschmeidig. Man verwendet diese Erfahrung zum Schutze der Treibriemen gegen das Brechen. Zusatz von Glycerin zu dem Wasser der Gasuhren verhindert sowohl das Gefrieren desselben im Winter, als auch dessen rasche Verdunstung im Sommer. Eine Auflösung von Arsentrioxyd in Glycerin findet in der Kattundruckerei Verwendung. Mit feinst gemahlener Bleiglätte liefert es in concentrirterer Form einen rasch erhärtenden Kitt.

Die wichtigste Verwendung hat es als Nitroglycerin, richtiger Glycerintrinitrat, $C_3H_5(NO_3)_3$, in der Dynamitfabrikation sowie zur Herstellung anderer Sprengmittel gefunden. Diese Substanz wurde 1847 von Sobrero entdeckt und 1862 von Nobel zuerst im Großen erzeugt und in die Sprengtechnik eingeführt. Man erhält das Nitroglycerin, indem man reines Glycerin in ein frisch bereitetes Gemisch von 1 Theil Salpetersäure und 2 Theilen Schwefelsäure unter steter Kühlung und fortwährendem Umrühren einfließen läßt. Das Reactionsgemisch wird nun mit Wasser zusammengebracht, wobei sich das Nitroglycerin als schweres Oel zu Boden setzt, welches geschieden und zur Entfernung jeder Spur Salpetersäure und salpetriger Säure sorgfältigst öfters mit immer frischem Wasser geschüttelt wird.

Das Nitroglycerin oder Sprengöl bildet ein gelbes bis bräunliches, öliges, in Wasser unlösliches Liquidum vom specifischen Gewichte 1·6. Mit organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig ist es in jedem Verhältnisse mischbar. Es schmeckt süß und gleichzeitig brennend und gewürzhaft und ist ein ziemlich heftiges Gift. Selbst kleine Dosen davon bewirken Kopfschmerz. In dünner Schichte läßt es sich, wenn auch schwierig, entzünden und brennt dann ruhig ab. Es verträgt sogar mäßige Erwärmung, ohne zu explodiren, ebenso mäßige Erschütterungen. Kommt es aber beim Ermärmen in starkes Kochen oder wird es einer plötzlichen, kurz andauernden Erschütterung, etwa hervorgebracht durch einen Hammerschlag oder durch Explosion von Knallquecksilber, $C_2N_2HgO_2 . {}^1/_2 H_2O$*) ausgesetzt, so zerfällt es plötzlich durch seine ganze Masse hindurch in Kohlendioxyd, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf, also durchwegs in gasförmige Producte, es tritt heftige Explosion ein. Ein Volum Sprengöl würde hierbei 770 Volume gasiger Zersetzungsproducte liefern, wenn diese im Momente der Explosion die gewöhnliche Temperatur besäßen. Da die Zersetzung des Nitroglycerins jedoch unter freiwilliger Wärmeentwicklung vor sich geht, so folgt hieraus, daß der Raum, den die gasförmigen Zersetzungsproducte bei ungehinderter Ausdehnung einnehmen würden, oder der Druck, den sie auf

*) Knallquecksilber ist das Quecksilbersalz des Nitroacetonitrils oder der Knallsäure $CH_2(NO_2).CN$, welches sich als zweibasische Säure verhält. Dieses höchst explosive Quecksilberpräparat entsteht bei Einwirkung alkoholhältiger Salpetersäure auf Quecksilber. Es dient zum Füllen der Zündkapseln. Auch die anderen Salze der Knallsäure sind explosiv.

die Wände eines geschlossenen Raumes ausüben, noch beträchtlich größer sein muß, als obiger Angabe entspricht. In Bezug auf Sprengwirkung ist das Nitroglycerin dem Schießpulver um mehr als das Doppelte, schon der absoluten mechanischen Kraftleistung nach, welche seine Explosion liefert, überlegen. Die Explosion von 1 Kilogramm Pulver ergibt eine Arbeitsleistung, die hinreichen würde, um 370 Kilogramm einen Kilometer hoch zu heben. Durch die Explosion von 1 Kilogramm Nitroglycerin vermöchte man aber nahezu 780 Kilogramm auf dieselbe Höhe zu bringen. Diese mehr als doppelte Leistung liefert aber die Nitroglycerinexplosion in $^1/_{100}$ der Zeit, die das Schießpulver benöthigt.

Das Sprengöl wird nicht als solches verwendet, sondern als Dynamit, das ist eine teigartige, röthliche, fettige Masse, bestehend aus 75 Theilen Nitroglycerin und 25 Theilen Kieselgur. Zum Unterschiede vom Sprengöl wird es durch bloßen Stoß nicht zur Explosion gebracht. Zu seiner Zündung bedient man sich einer Zündschnur mit Zündhütchen, des elektrischen Funkens oder einer kurzen, auf elektrischem Wege glühend gemachten Drahtstrecke. Der elektrische Funke wirkt nicht auf das Dynamit selbst, sondern auf ein explosives Gemenge von chlorsaurem Kalium und Schwefelantimon, welches seinerseits den Dynamit zur Explosion bringt. Die Abel'sche Zündmasse besteht aus Phosphorkupfer und Kaliumchlorat im Verhältnisse 4:7. Der Dynamit wird nur bei Steinkohlensprengungen in lockerer Form, sonst in geleimte Papierpatronen fest eingedrückt verwendet. Sprengungen mit Dynamit stellen sich trotz seines vierfach hohen Preises bloß halb so theuer als mit Pulver, da seine Leistung achtmal so groß ist als die des Sprengpulvers.

Außer dem Dynamit sind noch zahlreiche andere Mischungen von Nitroglycerin theils mit indifferenten, theils mit explosiven Körpern unter den verschiedensten Namen im Gebrauche. Ein speciell für Kohlensprengungen empfohlenes sogenanntes Kohlendynamit enthält Dynamit, Colophonium und salpetersaures Baryum. Das Coloniapulver, welches in Köln fabricirt wird, besteht aus gewöhnlichem Sprengpulver und Nitroglycerin, der Dualin oder Lithofracteur aus Nitroglycerin und nitrirten Sägespänen oder geschliffenem Holze. Ein verhältnißmäßig neues Sprengmittel ist die Sprenggelatine, bestehend aus in Nitroglycerin gelöster Collodiumwolle. Der letzteren bedient man sich jetzt überhaupt zur Verdickung des Nitroglycerins, welches dann auch von anderen Stoffen als gerade Kieselgur, am besten von solchen die selbst verbrennlich sind, aufgesaugt, je nach ihrer Menge ein Sprengpräparat von entweder sehr stark brisanter oder mehr weniger schiebender Wirkung liefert. Die Gelatine-Dynamitfabrikation hat daher mit Recht mehr und mehr an Boden gewonnen.

Mehrbasische Säuren der Fettreihe.

Unter den Abkömmlingen der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, die durch Substitution von mehr als einem Wasserstoffatome durch Carboxyl ent-

stehen, befinden sich einige, welche theils in der Färberei, theils in der Pharmacie Anwendung gefunden haben. So die Oxalsäure oder Kleesäure, $COOH.COOH$, Weinsäure, $COOH.CHOH.CHOH.COOH$, und Citronensäure,

$$\begin{array}{l} CH_2 \,.\, COOH \\ | \\ C\!<\!\begin{array}{l} OH \\ COOH \end{array} \\ | \\ CH_2 - COOH. \end{array}$$

Die Beschreibung dieser Säuren nebst einer kurzen Charakteristik der Reihen, denen sie angehören, darf daher einen, wenn auch bescheidenen Raum in diesem Werke beanspruchen.

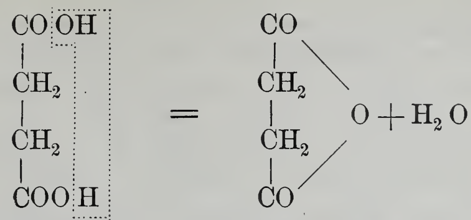
Die Oxalsäure ist das erste Glied der nach ihr benannten Säurereihe. Sämmtliche Glieder derselben sind nach der allgemeinen Formel $C_n H_{2n} (COOH)_2$ zusammengesetzt. Entsprechend den im Molecül vorhandenen zwei Carboxylgruppen sind diese Verbindungen zweibasische Säuren. Sie sind sämmtlich krystallisirbar und in Wasser löslich. Unter ihren Salzen sind besonders die des Calciums charakteristisch, welche sich in Wasser entweder gar nicht lösen, wie oxalsaures Calcium, oder sehr schwer, wie das bernsteinsaure Calcium. Die wichtigsten Glieder der Oxalsäurereihe sind:

Oxalsäure, $COOH.COOH$,
Malonsäure, $COOH.CH_2.COOH$,
Bernsteinsäure, $COOH.CH_2.CH_2.COOH$,
Isobernsteinsäure oder Methylmalonsäure, $CH_3 - \begin{array}{c} COOH \\ | \\ CH \\ | \\ COOH \end{array}$,

und eine große Zahl homologer Säuren, welche bloß von theoretischem Interesse sind. Diese Säuren zeigen beim Erhitzen ein typisches Verhalten. Sie gehen entweder unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Fettsäuren über, wenn sie die Carboxyle entweder aneinander gebunden enthalten, wie die Oxalsäure, oder doch an ein und dasselbe Kohlenstoffatom wie die Malonsäure. Dieser Regel zufolge entsteht durch Erhitzen von Oxalsäure Kohlendioxyd und Ameisensäure (1), während unter denselben Umständen Malonsäure Kohlendioxyd und Essigsäure (2) und Methylmalonsäure Kohlendioxyd und Propionsäure (3) liefert:

$$1)\ \underline{COO}H.COOH = HCOOH + CO_2;$$
$$2)\ \underline{COO}H.CH_2\,COOH = CH_3\,COOH + CO_2;$$
$$3)\ CH_3 - \begin{array}{c} COOH \\ | \\ CH \\ | \\ \underline{COO}H \end{array} = CO_2 + CH_3 - \begin{array}{c} COOH \\ | \\ CH_2 \\ \\ \\ \end{array}$$

Diejenigen Säuren, welche die beiden Carboxyle an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden enthalten, zerfallen beim Erhitzen in Wasser und in »innere« Anhydride:



Bernsteinsäure Bernsteinsäureanhydrid.

Im Uebrigen bilden die Säuren der Oxalsäurereihe, wie eben alle zweibasischen Säuren, neutrale und saure Ester, indem beide oder eines der Hydroxylwasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt werden, Aminsäuren oder Säureamide durch Ersatz eines oder beider Hydroxyle durch NH_2, Säurechloride durch Substitution beider Hydroxyle durch Chlor, halogenirte Abkömmlinge durch Ersatz von an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff durch Halogeu oder endlich, wenn eben solcher Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt wird, hydroxylirte zweibasische Säuren. Beispiele für solche Verbindungen sind:

$COOC_2H_5 - COOC_2H_5$, Oxalsäurediäthylester,

$CONH_2 . COOH$, Oxaminsäure,

$CONH_2 . CONH_2$, Oxamid,

$COCl . CH_2 . CH_2 . COCl$, Chlorid der Bernsteinsäure oder Succinylchlorid,

$COOH . CHBr . CH_2 COOH$, Monobrombernsteinsäure,

$COOH . CHOH . CH_2 COOH$, Monohydroxybernsteinsäure oder Aepfelsäure,

$COOH . CHOH . CHOH . COOH$, Weinsäure.

Die einfach oder zweifach halogenirten Säuren der Oxalsäurereihe lassen sich durch Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser leicht in die entsprechenden hydroxylirten Säuren umwandeln, eine Reaction, welche ermöglicht hat, aus der Bernsteinsäure durch die Monobrom- und Dibrombernsteinsäure hindurch synthetisch die Aepfelsäure und Weinsäure darzustellen.

Die Oxalsäure, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$, findet sich als Kalium-, Natrium- und Calciumsalz in vielen Pflanzen, so namentlich als Kaliumoxalat im Sauerklee, woher auch die deutsche Bezeichnung Kleesalz, beziehungsweise Kleesäure. Sie entsteht durch Oxydation zahlreicher Kohlenstoffverbindungen, so der Zuckerarten, der Kohlehydrate und vieler Pflanzensäuren vermittelst Salpetersäure. Von synthetischen Bildungsweisen seien erwähnt: die Bildung aus Natrium und Kohlendioxyd:

$$2 Na + 2 CO_2 = Na_2 C_2 O_4,$$

ihre Entstehung aus ameisensaurem Kalium beim Schmelzen mit Aetzkali:

$$2 HCOOK = C_2 O_4 K_2 + H_2$$

aus Dicyan durch Einwirkung von Wasser:

$$CN . CN + 4 H_2 O = COONH_4 - COONH_4.$$

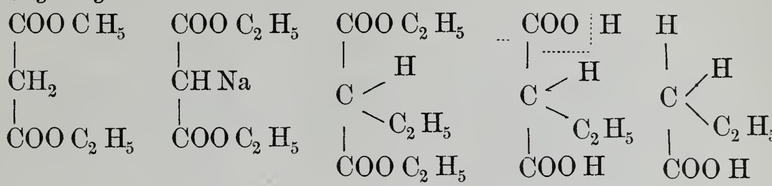
Ammoniumoxalat.

Von technischer Bedeutung ist bloß die Darstellung der Oxalsäure durch Schmelzen von gleichen Theilen von Holzspänen mit einem Gemenge von Aetzkali und Aetznatron bei 240 bis 250°. Nach dem Auflösen der Schmelze und Erkalten der Lösung krystallisirt das ziemlich schwerlösliche Natriumoxalat heraus, während Potasche in Lösung bleibt. Durch Erhitzen des Natriumoxalats mit Kalkmilch erhält man Aetznatron und oxalsaures Calcium, welches, mit Schwefelsäure zerlegt, Gyps und freie Oxalsäure liefert. Sie wird vollends durch mehrfaches Umkrystallisiren aus salzsäurehältigem Wasser gereinigt. Oxalsäure bildet prismatische wasserhelle Krystalle, welche an trockener Luft unter theilweisem Verluste des Krystallwassers ein kreidiges Aussehen annehmen. Durch Erhitzen auf 100° wird sie vollständig unter theilweiser Zersetzung in Kohlendioxyd und Ameisensäure entwässert, bei noch höherer Temperatur sublimirt sie zum kleineren Theile unzersetzt, zum größeren Theile liefert sie die genannten Zersetzungsproducte neben Kohlenoxyd und Wasser. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur in CO_2, CO und $H_2 O$ umgewandelt. Sie ist, wenn auch nicht freiwillig, dennoch außerordentlich leicht oxydabel. Mit Bleisuperoxyd zusammengerieben, oxydirt sie sich so heftig zu Kohlendioxyd, daß die Masse ins Glühen kommt. Durch Braunstein und verdünnte Schwefelsäure wird sie in der Kochhitze vollständig zu Kohlendioxyd und Wasser oxydirt. Goldchloridlösung läßt in der Wärme auf Zusatz von Oxalsäure metallisches Gold fallen.

Außer in der analytischen Chemie zur Bestimmung des Calciums bedient man sich der Oxalsäure hauptsächlich in der Kattundruckerei und in der Woll- und Seidenfärberei als Beize. Die Oxalsäure ist im Gegensatze zu ihren Homologen giftig. Dies hängt wohl mit ihrer großen Oxydationsfähigkeit, die den anderen Säuren der Reihe fehlt, zusammen.

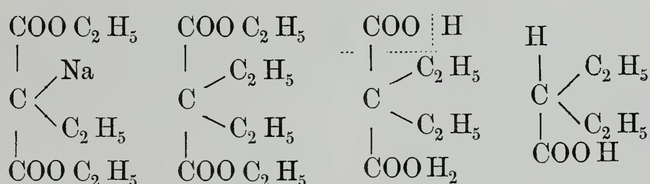
Die Malonsäure gleicht in vielen Stücken der Oxalsäure. Sie wurde bisher in der Natur nicht vorgefunden. Sie entsteht durch Oxydation aus der Aepfelsäure, wird aber jetzt allgemein aus Cyanessigsäureäthylester durch Kochen mit Kalilauge als Kaliumsalz gewonnen, das in das unlösliche Calciumsalz übergeführt wird und, in dieser Form mit Schwefelsäure zerlegt, die reine Säure liefert. Wir erwähnen die Malonsäure nur wegen ihrer Bedeutung für die Synthese jener Fettsäuren, die als einfach oder zweifach alkylirte Essigsäuren anzusehen sind. Versetzt man Malonsäurediäthyläther (I) mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung, so entsteht Natriummalonsäurediäthylester (II), der beim Zusammenbringen mit Jodäthyl, Aethylmalonsäurediäthylester (III) liefert. Dieser geht durch Kochen mit Kali in das Kaliumsalz der zugehörigen Säure, Aethylmalonsäure (IV), über, die beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Aethylessigsäure (V), d. i. nor-

male Buttersäure, zerfällt. Ließe man auf den Natriumäthylmalonsäurediäthylester (VI) abermals Jodäthyl einwirken, so entstünde Diäthylmalonsäurediäthylester (VII), von welchem man zur entsprechenden freien Säure (VIII) und weiterhin durch Abspaltung von Kohlendioxyd beim Erhitzen zur Diäthylessigsäure (IX), d. i. einer der zahlreichen Fettsäuren der Hexanreihe, gelangen könnte:



$= C_4 H_8 O_2$

I II III IV V



$= C_6 H_{12} O_2$

VI VII VIII IX

Von Bernsteinsäuren gibt es zwei Isomere: Aethylenbernsteinsäure, $COOH . CH_2 . CH_2 . COOH$, und Isobernsteinsäure- oder Methylmalonsäure, $CH_3 . CH (COOH)_2$. Die letztere entsteht in vorhin angedeuteter Weise aus Natriummalonsäureester und Jodmethyl. Die erstere ist im Bernstein enthalten und kann daraus durch Sublimation gewonnen werden. Synthetisch entsteht sie aus Aethylendicyanid:

$$\underset{\text{Aethylendicyanid}}{CN . CH_2 . CH_2 . CN} + 2 KOH + 4 H_2O = COOK . CH_2 . CH_2 . COOK + 2 NH_3$$

und noch auf mannigfache andere Art. Sie steht in enger Beziehung zur Aepfelsäure, Weinsäure und zum Asparagin, Verbindungen, denen man im Pflanzenreiche häufig begegnet. Die Aepfelsäure erscheint, da sie durch Reductionsmittel in Bernsteinsäure umwandelbar ist, und aus Monobrombernsteinsäure durch Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser synthetisch gebildet wird, als einfach hydroxylirte Bernsteinsäure:

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{COOH . CH_2 . CHOH . COOH} + 2 HJ = COOH . CH_2 . CH_2 . COOH + J_2 + H_2O.$$

$$\underset{\text{Monobrombernsteinsäure}}{COOH\,.\,CH_2\,.\,CHBr\,.\,COOH} + Ag_2O + H_2O = COOH\,.\,CH_2\,.\,CHOH\,.\,COOH + 2\,Ag\,Br.$$

Auch die Weinsäure läßt sich durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure zu Bernsteinsäure reduciren. Da sie überdies aus Dibrombernsteinsäure durch Silberoxyd und Wasser erhalten werden kann, ist man berechtigt, sie für eine Dioxybernsteinsäure, $COOH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,COOH$, anzusehen. Das Asparagin ist das Halbamid der Amidobernsteinsäure, also $COOH\,.\,CH_2\,.\,CH\,NH_2\,.\,CO\,NH_2$. Dies geht daraus hervor, daß sie durch Kochen mit starken Basen in Salze der Amidobernsteinsäure oder Asparaginsäure, $COOH\,.\,CH_2\,.\,CHNH_2\,.\,COOH$, übergeht, welche ihrerseits mit salpetriger Säure Aepfelsäure liefert:

$$COOH.CH_2.CHNH_2.COOH + ONOH = COOH.CH_2.CHOH.COOH + H_2O + N_2.$$

Die Aepfelsäure findet sich theils frei, theils in Form von Salzen in vielen Pflanzen, namentlich im Safte der unreifen Vogelbeeren, Kirschen, Berberitzen, Tabaksblätter u. s. w. vor. Zur Darstellung aus Vogelbeersaft wird aus demselben durch Kochen mit Kalkmilch unlösliches äpfelsaures Calcium und aus diesem durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure das saure Calciumsalz dargestellt, welches man durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt und durch Umsetzung mit essigsaurem Blei (Bleizucker) in das unlösliche Bleisalz überführt. Dieses, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, liefert Bleisulfid und freie Aepfelsäure, die man durch Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit in Krystallen gewinnen kann. Sie ist eine zerfließliche, im Wasser äußerst leicht lösliche, rein sauer schmeckende Substanz. Sie lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach links ab. Sie schmilzt bei 100° und verwandelt sich bei raschem Erhitzen in Maleïnsäureanhydrid $\begin{matrix} CH_2\,CO \\ \| \\ CH_2\,CO \end{matrix} \Big> O$, indem sie 2 Molecüle Wasser verliert. Das Maleïnsäureanhydrid geht mit Wasser erhitzt in freie Maleïnsäure, $COOH\,.\,CH = CH\,.\,COOH$, über, welche beim Kochen mit starken Säuren eine eigenthümliche Veränderung erfährt. Sie verwandelt sich unter diesen Umständen in die gleich zusammengesetzte, aber vollständig verschiedene Eigenschaften aufweisende Fumarsäure, die sich auch in einigen Flechtenarten natürlich vorfindet. Die Fumarsäure läßt sich durch bloße Destillation und auch auf andere Weise sehr leicht wieder in Maleïnsäureanhydrid, beziehungsweise in Maleïnsäure selbst zurückverwandeln. Da überdies beide Säuren sich mit Wasserstoff, Halogenwasserstoff und freiem Brom in derselben Reihenfolge zu Aethylenbernsteinsäure, zu derselben Monobrombernsteinsäure und zur identischen Dibrombernsteinsäure vereinigen, kann der Grund der Isomerie beider Verbindungen weder in der Verschiedenheit der Kohlenstoffkerne derselben, noch auch, wenn man an der Vierwertigkeit des Kohlenstoffatomes festhält, darin gesucht werden, daß die eine Verbindung etwa ein doppelt-

gebundenes Kohlenstoffatompaar, die andere aber ein zweiwertiges Kohlenstoffatom enthält, wie dies die Formeln

```
COOH            COOH
 |               |
CH               C
 ||      und     |
CH              CH2
 |               |
COOH            COOH
```

zur Anschauung bringen. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als zur Erklärung dieser Isomerie auf die räumliche Lagerung der Atome in beiden Verbindungen einzugehen. Man nimmt jetzt ziemlich allgemein an, daß der Maleïnsäure die Formel I, der Fumarsäure die Formel II zukomme:

```
H — C — COOH          H — C — COOH
    ||                    ||
H — C — COOH       COOH — C — H
      I                   II
```

dabei setzt man voraus, daß die doppeltgebundenen Kohlenstoffatome, wenn nicht durch Erwärmen oder durch die Einwirkung starker Mineralsäuren gewissermaßen eine Umwälzung im Molecüle vor sich geht, starr mit einander verbunden sind, im Gegensatze zu einfach gebundenen Kohlenstoffatomen, welche als um die Verbindungslinie ihrer Schwerpunkte frei rotirend gedacht werden. Wird daher die eine oder die andere der beiden ungesättigten Säuren durch Addition von Wasserstoff u. s. w. in die zugehörige gesättigte Verbindung übergeführt, so muß der Unterschied zwischen beiden verschwinden, da die an den vorher doppelt, jetzt einfach gebundenen Kohlenstoffatome befindlichen Gruppen infolge der nun ermöglichten raschen Rotation der Atome gegen einander nunmehr keine feste Stellung einnehmen.

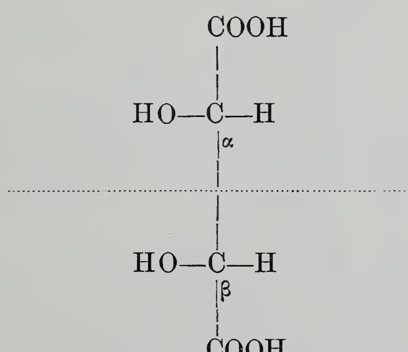
Man könnte zur Verdeutlichung des hier ausgesprochenen Gedankens etwa folgendes Bild gebrauchen: Wir denken uns zwei Paare von Scheiben und jedes Paar auf je einer gemeinsamen Axe befindlich. Jede der Scheiben ist zur Hälfte weiß, zur Hälfte schwarz. Wir bringen das eine Paar etwa durch Festklemmen auf der Axe derart in starre Verbindung, daß die schwarzen Hälften nach der einen, die weißen nach der anderen Seite liegen, während das andere Paar so fixirt wird, daß die schwarze und die weiße Hälfte nach entgegengesetzten Seiten liegen. Diese beiden Scheibenpaare sind nun verschiedene räumliche Gebilde. In dem Momente, in welchem wir die Scheiben eines jeden Paares in entgegengesetzten Richtungen rotiren lassen, verschwindet jedoch diese Verschiedenheit. Die festgelegten Scheibenpaare gleichen gewissermaßen den Molecülen der Maleïn- und Fumarsäure mit ihren festgelegten Kohlenstoffatomen, deren Wasserstoff und Carboxylseite das eine Mal nach gleicher, das andere Mal nach verschiedener Richtung orientirt ist. Die Paare rotirender Scheiben hingegen sind den aus den beiden Säuren zu erhaltenden gesättigten Verbindungen zu vergleichen.

Solche eigenthümliche Isomerieverhältnisse, die sich auch in anderen Reihen ungesättigter Verbindungen beobachten lassen, haben im Laufe der letzten Jahre zuerst van t' Hoff, nach ihm Wislicenus, Victor Meyer u. A. veranlaßt, eine neuere Richtung der theoretischen Chemie, die Stereochemie anzubahnen, indem sie versuchten, durch das Studium gewisser insomerer Verbindungen Anhaltspunkte zu gewinnen, welche Schlüsse nicht bloß auf die Bindungsweise der Atome, sondern auch auf die Vertheilung derselben im Raume innerhalb des Molecüls gestatten. Mit Rücksicht auf die mehr praktischen Zwecke, denen dieses Werk gewidmet ist, müssen wir uns versagen, näher auf dieses interessante Problem der modernen Chemie einzugehen. Es wäre überdies vielleicht verfrüht, die Kenntniß der stereochemischen Hypothesen einem größeren Publicum vermitteln zu wollen, da die Grundlagen der Stereochemie in ihrem jetzigen ersten Stadium der Entwicklung, wie dies kaum anders zu erwarten ist, noch vielfach unsicher sind.

Die Weinsäure, COOH.CHOH.CHOH.COOH, existirt in vier Modificationen: 1. Als gewöhnliche oder Rechts-Weinsäure, wie sie sich in vielen Pflanzen, namentlich in deren Früchten, theils frei, theils in Form der Kalium- oder Calciumsalze vorfindet; 2. Links-Weinsäure, welche aus einer der inactiven Weinsäuren, nämlich der Traubensäure, die sich in die beiden optisch entgegengesetzt activen zerlegen läßt, gewonnen wird; 3. die Traubensäure findet sich neben der Rechts-Weinsäure zuweilen im Traubensafte. Sie bleibt beim Umkrystallisiren des Weinsteins als löslicheres saures traubensaures Kalium in der Mutterlauge und wird in den Weinsäurefabriken als Nebenproduct in milchweißen Nadeln erhalten, die leicht von den großen durchsichtigen Krystallen der gewöhnlichen Weinsäure zu unterscheiden und mechanisch zu trennen sind. Es scheint, daß hier die Traubensäure erst durch Umwandlung der gewöhnlichen Weinsäure entsteht. Die Fähigkeit der Rechts- oder auch der Links-Weinsäure, in inactive Traubensäure überzugehen, ist über allen Zweifel sichergestellt. Die Umwandlung vollzieht sich theilweise bei mehrtägigem Kochen von Weinsäure mit Wasser oder mit Salzsäure. Am vollständigsten erfolgt die Umwandlung, wenn man je 30 Gramm activer Weinsäure mit 3—4 Kubikcentimeter Wasser auf 175^0 erhitzt. Die Traubensäure unterscheidet sich von den wasserfrei krystallisirenden activen Weinsäuren durch den Gehalt von einem Molecül Krystallwasser. Sie bildet trikline Krystalle, während Rechts- und Links-Weinsäure in monoklinen Säulen krystallisirt. Die Krystalle der entgegengesetzt activen Weinsäuren gleichen einander in derselben Art, wie ein Gegenstand seinem Spiegelbilde gleicht. Gewisse Flächen, die an den Rechts-Weinsäurekrystallen nur rechts erscheinen, finden sich an den Links-Weinsäurekrystallen an der entgegengesetzten Seite. Während die freie Traubensäure nur in einheitlichen Krystallen sich aus ihrer Lösung ausscheidet, erhält man nach Ueberführung derselben in Natriumammoniumsalz, $NaNH_4C_4H_4O_6$, zweierlei Krystallformen, die sich zu einander gerade so verhalten, wie die Krystalle der Rechts- und Links-Weinsäure und

mechanisch durch Auslesen von einander geschieden werden können. Die einen gehören dem Doppelsalze der Rechts-Weinsäure, die anderen dem der Links-Weinsäure an. Durch Ueberführung in das unlösliche weinsaure Calcium und Zerlegung desselben vermittelst Oxalsäure oder Schwefelsäure können diese Doppelverbindungen in die zugehörigen activen Weinsäuren umgewandelt werden. Die vierte Modification ist die Mesoweinsäure, gleichfalls inactiv, aber nicht in Rechts- und Links-Weinsäure zerlegbar. Sie gleicht in ihrem Aeußern und mit Bezug auf Krystallwassergehalt ziemlich der Traubensäuren; doch ist ihr Calciumsalz bedeutend leichter löslich als das traubensaure Calcium und krystallisirt ihr Natriumammoniumsalz bloß in einer Form. Sie entsteht neben Traubensäure durch zweitägiges Erhitzen von je 30 Gramm gewöhnlicher Weinsäure mit 4 Kubikcentimeter Wasser auf 165°. Durch Erhitzen auf 200° mit Wasser wandelt sie sich jedoch wieder in Traubensäure um.

Das specifische Rotationsvermögen der Rechts-Weinsäure beträgt bei etwa 10procentiger Lösung + 13·7°. Um ebensoviel lenkt die Links-Weinsäure die Polarisationsebene des Lichtes nach der entgegengesetzten Seite ab. Die optischen Eigenthümlichkeiten der Weinsäuremodificationen schreibt man der Gegenwart zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome zu. Man versteht darunter solche, welche mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden sind, demnach die in der nachfolgenden Weinsäureformel die mit α und β bezeichneten:



Jenachdem die Atomgruppen und Atome H, OH, COOH und CHOH.COOH an beide asymmetrische Kohlenstoffatome in genau derselben Reihenfolge oder in nicht übereinstimmender Ordnung verbunden sind, werden sie sich bezüglich ihrer Wirkung auf das polarisirte Licht entweder unterstützen oder compensiren. Im ersteren Falle wird das Molecül optisch activ sein, im letzteren optisch inactiv. Da aber die übereinstimmende Reihenfolge der Atome und Atomgruppen an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen in doppelter Weise gedacht werden kann, so sind auch, wie dies factisch der Fall ist, zwei optisch active Modificationen zu erwarten, eine rechts- und eine linksdrehende.

Die technische Darstellung der Weinsäure ist sehr einfach. Man reinigt den Weinstein der sich aus dem Weine absetzt, durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser und kocht ihn mit Kreide; dadurch geht die Hälfte des Weinsteins als neutrales weinsaures Calcium in Lösung:

$$2\,KHC_4H_4O_6 + CaCO_3 = CaC_4H_4O_6 + K_2C_4H_4O_6 + CO_2 + H_2O,$$

während unlösliches weinsaures Kalium sich im Niederschlage befindet. Durch weiteren Zusatz von $CaCl_2$ wird auch das neutrale Kaliumsalz als Calciumverbindung gefällt, und der gesammte Niederschlag liefert, mit Schwefelsäure zerlegt, Gyps und als Filtrat eine Weinsäurelösung, welche, mit Thierkohle entfärbt, zur Krystallisation gebracht wird.

Von den Salzen der Weinsäure ist besonders der schon genannte Weinstein wegen seiner geringen Löslichkeit und das unlösliche Calciumsalz charakteristisch. Kocht man 5 Theile Weinstein mit 4 Theilen Antimontrioxyd und 5 Theilen Wasser, so erhält man den Brechweinstein, der beim Erkalten der Lösung in rhombischen Octaëdern auskrystallisirt. Man nimmt für diese Verbindung die Formel $COOK.CHOH.CHOH.CO(Sb=O)$ an. Von den sonstigen Reactionen der Weinsäure wäre etwa noch ihr Reductionsvermögen und ihre Fähigkeit hervorzuheben, die Fällung der unlöslichen Metallhydroxyde, so des Aluminiums, Eisens, Chroms, Kupfers u. s. w., durch Kalilauge zu verhindern. Ihre Reductionsfähigkeit zeigt sich in der Abscheidung eines Silberspiegels auf Zusatz von neutralen weinsauren Salzen zu Silbernitratlösung und Erwärmen. Ihr Vermögen, Kupferhydroxyd in alkalischer Lösung zu erhalten, wird, wie wir wissen, zur Herstellung der Fehling'schen Lösung benützt.

Die Weinsäure findet in der Medicin sowohl als solche, wie in Form ihrer Salze, des Weinsteins, des Kalium-Natrium-Tartrats*) oder Seignettesalzes und des Brechweinsteins vielfache Anwendung. Weinstein einerseits und Natriumbicarbonat anderseits bilden die Bestandtheile des bekannten Brausepulvers.

Außerdem werden all' die genannten Weinsäureverbindungen auch in der Färberei, Zeugdruckerei und Metalldecoration gebraucht.

Die Citronensäure ist außer im Safte der Citronen auch vielfach in anderen Pflanzen vorgefunden worden. So in den Stachelbeeren, den Johannisbeeren, Heidelbeeren u. s. w. Ihr Vorkommen beschränkt sich indes nicht bloß auf die Früchte. So wurde sie auch in den Tabakblättern, in der Krappwurzel, Runkelrüben und im Frühlingssafte des Weinstockes nachgewiesen.

Zu ihrer Darstellung läßt man Citronensaft behufs Zerstörung des Zuckers gähren, neutralisirt mit Kreide, kocht, filtrirt heiß und macht aus dem auf dem Filter verbliebenen Calciumcitrat, $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 4\,H_2O$, die Citronensäure, $C_6H_8O_7$, frei.

---

*) Die lateinische Bezeichnung der Weinsäure ist Acidum tartaricum.

Die bereits früher gegebene Constitutionsformel der Citronensäure folgt aus ihrer künstlichen Bildungsweise, welche vom symmetrischen Dichloraceton, $CH_2Cl\,CO\,CH_2Cl$, ausgeht.

Dieses, wie alle Ketone, hat die Fähigkeit, sich mit Blausäure HCN additionell zu vereinigen:

$$\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ C=O \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ CN \end{array} = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ |\quad OH \\ C< \\ |\quad CN \\ CH_2Cl. \end{array}$$

Das erhaltene Additionsproduct wirkt auf Cyankalium, KCN, ein, indem an die Stelle von Chlor Cyan tritt:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl + KCN \\ | \\ C<^{OH}_{CN} \\ | \\ CH_2Cl + KCN \end{array} = \begin{array}{l} CH_2CN + KCl \\ | \\ C<^{OH}_{CN} \\ | \\ CH_2CN + KCl. \end{array}$$

Das so entstandene Tricyanoxypropan geht beim Erhitzen mit starker Salzsäure in Citronensäure und Chlorammonium über.

$$\begin{array}{l} CH_2CN + HCl + 2\,H_2O \\ | \\ C<^{OH}_{CN} \quad + HCl + 2\,H_2O \\ | \\ CH_2CN + HCl + 2\,H_2O \end{array} = \begin{array}{l} CH_2COOH + NH_4Cl \\ | \\ C<^{OH}_{COOH} \quad + NH_4Cl \\ | \\ CH_2COOH + NH_4Cl. \end{array}$$

Die Ueberführung des Tricyanoxypropans in Citronensäure beruht auf einer ganz allgemeinen Reaction, welche allen sogenannten wahren Cyaniden eigenthümlich ist. Man versteht unter wahren Cyaniden oder Nitrilen Verbindungen, welche die Gruppe $-C\equiv N$ enthalten im Gegensatze zu den ihnen isomeren Isocyaniden oder Carbylaminen, für welche die Gruppe $-N\equiv C$ charakteristisch ist. Die Gruppe $-C\equiv N$ in den wahren Cyaniden vermag beim Kochen der Verbindungen mit starken Säuren oder Basen in Carboxyl $COOH$, beziehungsweise in die entsprechende metallhältige Gruppe $COOM$ übergehen, wie wir dies eben bei der Synthese der Citronensäure gesehen haben. Nebenbei entsteht Ammoniak, sei es als Salz, sei es im freien Zustande. Diese Reaction hat sehr oft zum synthetischen Aufbau organischer Säuren gedient. Die Darstellung der organischen Cyanide und Carbylamine wird uns im nächsten Capitel noch einmal beschäftigen, nachdem wir die einfacheren Cyanverbindungen kennen gelernt haben werden.

Die Citronensäure bildet rhombische, im Wasser sehr leicht lösliche Prismen von rein saurem Geschmack, bei 100° schmelzend. Durch Verlust von Wasser geht sie bei 175° in Akonitsäure $CH_2COOH - CCOOH = CHCOOH$ über. Der Zusammenhang der Citronensäure mit Aceton documentirt sich außer in der beschriebenen Synthese im Auftreten dieser Verbindung bei der trockenen Destillation, wobei allerdings als Hauptproducte die Anhydride der ungesättigten zweibasischen Säuren Itacon- und Citraconsäure, $C_5H_6O_4$, gewonnen werden. Die Citraconsäure besitzt die Constitution einer Methylmaleïnsäure (I). Eie Itaconsäure die eines endständig dicarboxylirten Propylens (II).

$$
\begin{array}{ccc}
CH_3 - & C & - COOH \\
 & \| & \\
H - & C & - COOH \\
 & \text{I} &
\end{array}
\qquad\qquad
\begin{array}{l}
CH_2\,COOH \\
| \\
CH \\
\| \\
CH_2\,COOH \\
\quad\text{II}
\end{array}
$$

Bei der Citraconsäure läßt sich, wenn man sie mit starken Säuren erhitzt, der Uebergang in ein Isomeres, die Mesaconsäure, beobachten. Die Mesaconsäure wird als Methylfumarsäure betrachtet.

Durch Einwirkung von Brom auf citronensaures Kalium in wässeriger Lösung entsteht Pentabromaceton, $C_3\,Br_5\,HO$, und Kohlendioxyd neben Bromkalium. Die Verwendungen der Citronensäure sind denen der Weinsäure analog.

Cyanverbindungen.

Nach der bereits gegebenen Definition enthalten alle Cyanide die Gruppe $-C \equiv N$ oder $-N \equiv C$.

Die Verbindungen, welche außer dieser Gruppe Metall enthalten, sind merkwürdigerweise den Halogenverbindungen der Metalle in vielen Eigenschaften ähnlich und selbst das freie Cyan, dessen Formel nicht, wie man früher angenommen hat, CN, sondern C_2N_2 oder $N \equiv C - C \equiv N$ ist, gleicht in einigen seiner Reactionen dem freien Chlor. Aus diesem Grunde und wegen ihrer mannigfaltigen Verwendung in der organischen Chemie verdienen die Cyanverbindungen vollauf die Aufmerksamkeit, die ihnen von den theoretischen Chemikern seit jeher zugewendet wurde. Sie beanspruchen aber auch das Interesse des Praktikers, der hier nicht wenige technisch wichtige Präparate vorfinden wird, so das in der Galvanoplastik und Photographie verwendete Cyankalium, das gelbe und das rothe Blutlaugensalz, das Berliner- und das Turnbullsblau, das als Kasselerbraun verwendete Ferrocyankupfer u. a. m. In diese Gruppe von Verbindungen gehören auch die furchtbarsten Gifte: das Cyankalium, KCN, und die Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure, HCN.

Als Ausgangsproduct für die Darstellung aller anderen Cyanverbindungen dient das Ferrocyankalium, auch gelbes Blutlaugensalz oder Blausalz genannt, $Fe_2\,(CN)_{12}\,K_8$. Zur Darstellung desselben werden 100 Theile Potasche mit 75 Theilen stickstoffhältiger Kohle, wie man sie durch Verkohlen von Horn, Lederabfällen, Wollstaub und anderen thierischen Abfallsproducten gewinnt, in gußeisernen Schalen im Flammenofen geschmolzen. Die Schmelze enthält im trockenen Zustande Cyankalium, entstanden aus dem Stickstoff und Kohlenstoff der angewandten Thierkohle und dem durch Reduction der Potasche gebildeten Kalium und außerdem Schwefeleisen, welches einerseits aus der verwendeten eisernen Schale, andererseits aus dem in der thierischen Kohle niemals fehlenden Schwefel stammt.

Wird die Masse mit Wasser zusammengebracht, so bildet sich aus einem Theile des Cyankaliums und aus dem Ferrosulfid, Ferrocyanid:

$$4\,KCN + 2\,FeS = 2\,Fe(CN)_2 + 2\,K_2S.$$

Das Ferrocyanid vereinigt sich mit einem anderen Theile des Cyankaliums zu Ferrocyankalium:

$$8\,KCN + 2\,Fe(CN)_2 = Fe_2(CN)_{12}K_8.^{*)}$$

Eine andere technische Darstellungsmethode des gelben Blutlaugensalzes beruht auf der Verwertung des im Reinigungskalke der Gasfabriken enthaltenen Cyancalciums, welches in Ferrocyancalcium und dann weiterhin durch doppelte Umsetzung mit Kaliumsulfat in Ferrocyankalium und Gyps umgewandelt wird. Vorläufig technisch bedeutungslos, aber nicht ohne Zukunft sind jene Methoden, die sich auf Gewinnung eines Metallcyanids durch Ueberleiten von atmosphärischem Stickstoff über Kohle bei Gegenwart von Potasche oder von Baryumoxyd gründen.

Das gelbe Blutlaugensalz bildet blaßgelbe Prismen von bitterlich-süßem Geschmacke. Es enthält drei Molecüle Krystallwasser, die bei 100° entweichen. Es dient hauptsächlich zur Erzeugung von Berlinerblau, rothem Blutlaugensalze, durch dieses hindurch von Turnbullsblau, ferner zur Gewinnung von Kasselerbraun und von Cyankalium. Es ist als das Kaliumsalz einer eigenthümlichen, Cyan und Eisen enthaltenden Säure der Ferrocyanwasserstoffsäure, $H_8Fe(CN)_{12}$, anzusehen, die man auch wirklich in Form weißer, sich an der Luft allmählich bläuender Kryställchen erhält, wenn man das Salz mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure versetzt. Das Ferrocyankalium ist im Gegensatze zur nachfolgenden Verbindung nicht giftig.

Ferridcyankalium oder rothes Blutlaugensalz wird durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz neben Chlorkalium gewonnen und von diesem durch Krystallisation getrennt:

$$K_8Fe_2(CN)_{12} + Cl_2 = \underset{\text{Rothes Blutlaugensalz.}}{K_6Fe_2(CN)_{12}}.$$

Dieser Proceß läßt sich auch auf trockenem Wege durchführen, indem man das Chlor über das in einem rotirenden Fasse enthaltene gepulverte Ferrocyankalium so lange leitet, als es noch absorbirt wird.

Das Salz krystallisirt aus seiner concentrirten wässerigen Lösung in Form rother wasserfreier rhombischer Prismen; in alkalischer Lösung wird es leicht zu Ferrocyankalium reducirt. Es wirkt daher als Oxydationsmittel und wird aus diesem Grunde in der Kattundruckerei benützt, um Indigogrund weiß zu ätzen. Der an sich unlösliche und daher dem Gewebe durch Waschen nicht entziehbare Indigo wird hierbei an den bedruckten Stellen durch das Aetzmittel in lösliche Oxydationsproducte übergeführt, so daß beim nachfolgenden Waschen des Zeuges das weiße Muster auf blauem Grunde hervortritt.

---

*) Der im Wasser unlösliche kohlige Antheil der Blutlaugensalzschmelze findet unter dem Namen »Schwärze« Anwendung zur Entfärbung von Paraffin und Ceresin.

Wiewohl gleichfalls oxydirend, wirkt das rothe Blutlaugensalz auf Anilinsalze insofern entgegengesetzt, als es diese farblosen Verbindungen in schwarzgefärbte Oxydationsproducte überführt. Es dient daher zur Erzeugung von Anilinschwarz, einer sehr echten Farbe, auf der Faser. Sowohl gelbes wie rothes Blutlaugensalz dienen zur Erzeugung blauer Farbstoffe, des Berlinerblau und des Turnbullsblau.

Berlinerblau $[Fe_2(CN)_{12}]_3(Fe_2)_4$ ist das Ferridsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure. Es entsteht als ein tiefblauer Niederschlag beim Vermischen der Lösung eines beliebigen Ferridsalzes mit Ferrocyankaliumlösung:

$$3\,Fe_2(CN)_{12}K_8 + 4\,Fe_2Cl_6 = [Fe_2(CN)_{12}]_3(Fe_2)_4 + 24\,KCl.$$

Wird weniger Eisenchlorid genommen, als obiger Gleichung entspricht, und in die Blutlaugensalzlösung eingegossen, so entsteht ein Niederschlag, welcher nach dem Wegwaschen des Chlorkaliums sich in Wasser löst und daher lösliches Berlinerblau genannt wird. Es enthält außer Eisen und Cyan auch Kalium und entsteht nach der Gleichung:

$$Fe_2(CN)_{12}K_8 + Fe_2Cl_6 = Fe_2(CN)_{12}Fe_2K_2.$$

Das unlösliche Berlinerblau kann auf der Faser selbst durch aufeinander folgende Behandlung des Gewebes mit den Lösungen von Eisenchlorid und Blutlaugensalz erzeugt werden. Die so erhaltene blaue Färbung ist wegen der Unlöslichkeit des Farbstoffes waschecht.

Das Berlinerblau stellt im trockenen Zustande ein tief dunkelblaues, nach dem Reiben mit einem harten Gegenstande kupferig glänzendes Pulver oder Stücke von erdigem Bruche dar. Es ist nicht giftig und Säuren gegenüber beständig. Mit Kali- oder Natronlauge übergossen, wird es braun, indem sich Eisenhydroxyd bildet und Ferrocyankalium in Lösung geht:

$$[Fe_2(CN)_{12}]_3(Fe_2)_4 + 24\,KOH = 3\,Fe_2(CN)_{12}K_8 + 4\,Fe_2(OH)_6.$$

Die Bildung des Berlinerblaus dient als Mittel zum Nachweise von Ferriverbindungen und, wie bereits gelegentlich auseinandergesetzt wurde, auch von Stickstoff in organischen Substanzen.

Versetzt man eine Ferrosalzlösung, z. B. Eisenvitriol mit gelbem Blutlaugensalze bei Ausschluß von Luft, so entsteht ein rein weißer Niederschlag des Ferrosalzes der Ferrocyanwasserstoffsäure, $Fe_2(CN)_{12}\underset{IV}{(Fe_2)_2}$, der bei Zutritt von Sauerstoff sich rasch durch Oxydation der Ferro- zur basischen Ferriverbindung bläut.

Werden gelbes Blutlaugensalz und eine Cupriverbindung in Lösung zusammengebracht, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag von Ferrocyankupfer, $Fe_2(CN)_{12}Cu_4$, der als Kasselerbraun Verwendung findet und so wie das Berlinerblau direct auf der Faser erzeugt werden kann.

Das Turnbullsblau $[Fe_2(CN)_{12}]_2\underset{IV}{(Fe_2)_3}$ ist das Ferrosalz der Ferridcyanwasserstoffsäure und entsteht daher beim Vermischen der Lösungen eines Ferrosalzes mit rothem Blutlaugensalze. Man begegnet übrigens auch der

Ansicht, daß das Turnbullsblau identisch ist mit Berlinerblau, dessen Bildung unter den zuletzt angegebenen Umständen erklärt wird, indem man annimmt, daß das Ferrosalz das rothe Blutlaugensalz vorerst zu gelbem reducirt, indem es selbst in Ferridsalz übergeht, und daß beide neuentstandene Verbindungen im Sinne der für die Entstehung des Berlinerblaus gegebenen Gleichung aufeinander einwirken.

Die Fällung eines blauen Niederschlages auf Zusatz von rothem Blutlaugensalze dient zum qualitativen Nachweise von Ferroverbindungen.

Die Bezeichnungen Blausalz für Ferrocyankalium und Blausäure für die Cyanwasserstoffsäure, HCN, hängt mit der Fähigkeit dieser Verbindungen, unter gegebenen Umständen in blaue Farbstoffe überzugehen, zusammen.

Vom gelben Blutlaugensalze aus kann man sehr leicht zur Blausäure und entweder durch diese hindurch oder auch direct zum Kaliumsalze der Blausäure dem Cyankalium gelangen.

Die Blausäure, Cyanwasserstoffsäure HCN, wird erhalten, indem man gelbes Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Daneben entsteht ein unlösliches grünes Kaliumeisendoppelcyanid:

$$Fe_2 (CN)_{12} K_8 + 3 H_2 SO_4 = 6 HCN + Fe_2 (CN)_6 K_2 + 3 K_2 SO_4.$$

Wird das Destillat ohneweiters aufgefangen, so ist die erhaltene Blausäure wässerig. Läßt man jedoch die Dämpfe, bevor sie in den Kühler treten, ein oder zwei warmgehaltene Zwischengefäße, die wasserfreies Chlorcalcium enthalten, passiren, so wird das Wasser vom Calciumchlorid zurückgehalten und in dem mit Eiswasser zu speisenden Kühler condensirt sich wasserfreie Blausäure. In diesem Zustande ist sie eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit, welche bei 25·5° siedet und deren Dampf in verdünntem Zustande nach bitteren Mandeln riecht. Die Blausäure ist äußerst giftig. In außerordentlich verdünnter Lösung wird sie als schmerzstillendes Mittel verwendet. Solche Lösungen werden in den Apotheken unter dem Namen Kirschlorbeerwasser und Bittermandelwasser vorräthig gehalten. Die Namen dieser Präparate deuten bereits ihre Abstammung an. Sie werden gewonnen, indem man zerstoßene bittere Mandeln oder Kirschlorbeerblätter einige Zeit mit Wasser stehen läßt und dann destillirt. In welcher Weise die Blausäure neben Bittermandelöl (Benzaldehyd, $C_6 H_5 CHO$) und Dextrose aus dem Amygdalin der bitteren Mandeln durch die Fermentwirkung des gleichfalls darin enthaltenen Emulsins entsteht, wurde bereits gelegentlich der Besprechung der Zuckerarten erörtert.

Durch concentrirtere Schwefelsäure geht die Blausäure beim Erhitzen in Kohlenoxyd und Ammoniumsulfat über):

$$2 HCN + H_2 SO_4 + 2 H_2 O = 2 CO + (NH_4)_2 SO_4.$$

So erklärt es sich, daß auch das Ferrocyankalium beim Kochen mit stärkerer Schwefelsäure direct neben Kalium-, Eisen- und Ammoniumsulfat Kohlenoxyd liefert.

Theoretisch wichtig ist die Ueberführung der Blausäure in Ameisensäure und die Rückverwandlung dieser in Cyanwasserstoffsäure. Erstere erfolgt bereits bei längerem Stehen einer wässerigen Blausäurelösung nach der Gleichung:

$$HCN + 2\,H_2\,O = HCO_2\,NH_4$$

Ameisensaures Ammonium.

In dieser Reaction sehen wir bereits die Synthese organischer Säuren durch die Cyanverbindungen organischer Radicale angedeutet. Sowie das Cyan der Blausäure durch Wasseraufnahme in Carboxyl, COOH, beziehungsweise in Ammoniumcarboxyl, $COONH_4$, übergeht und Ameisensäure oder ameisensaures Ammonium entsteht, ebenso erfolgt die Umwandlung des Cyans in Methyl-, Aethyl- und andere organische Cyanide, nur daß statt HCOOH, Ameisensäure, $CH_3\,COOH$, Essigsäure, $C_2\,H_5$ COOH, Propionsäure und andere organische Säuren gebildet werden. Methylcyanid wird daher auch Nitril der Essigsäure oder Acetonitril, Aethylcyanid, Nitril der Propionsäure oder Propionitril genannt. In diesem Sinne darf man die Blausäure auch als Nitril der Ameisensäure bezeichnen.

Die Rückverwandlung der Ameisensäure in Blausäure wird vermittelst des ameisensauren Ammoniums, $HCOONH_4$, oder des Formamids $HCONH_2$, bewerkstelligt, indem man diesen Verbindungen durch Erhitzen für sich oder noch besser mit Phosphorpentoxyd, Wasser entzieht:

$$HCOONH_4 - 2\,H_2\,O = HCN,$$
$$HCONH_2 - H_2\,O = HCN.$$

In derselben Weise würden die Amide, beziehungsweise Ammoniumsalze der Essigsäure und Propionsäure Methylcyanid und Aethylcyanid liefern.

Das Cyankalium, KCN, kann am reinsten durch Einleiten von Cyanwasserstoffsäure in kalte Kalilauge gewonnen werden: $HCN + KOH = KCN + H_2\,O$. Die technische Darstellungsweise geht jedoch vom gelben Blutlaugensalze aus. Dieses liefert, geschmolzen, Cyankalium, Kohlenstoffeisen und freien Stickstoff:

$$Fe_2\,(CN)_{12}\,K_8 = 8\,KCN + 2\,Fe\,C_2 + 2\,N_2.$$

Man erhält so circa 70 Procent des Blutlaugensalzes an Cyankalium, welches noch flüssig von dem am Boden des Tiegels befindlichen Kohlenstoffeisen abgegossen werden kann. Indem man nach der Liebig'schen Methode das Ferrocyankalium unter Zusatz von Potasche schmilzt, erhält man 88 Procent des Ausgangsmaterials an Cyankalium, allerdings mit beträchtlichen Mengen von cyansaurem Kalium, CONK, verunreinigt. Bei der letzten Art der Darstellung setzt sich die Potasche mit dem Eisencyanid des Blutlaugensalzes zu Ferrocarbonat und Cyankalium um, während noch dazu im übrigen so wie früher acht Molecüle Cyankalium entstehen:

$$Fe_2(CN)_{12}K_8 + 2K_2CO_3 = 12KCN + 2FeCO_3.$$

Das kohlensaure Eisen bleibt jedoch bei der hohen Temperatur der Schmelze nicht bestehen, sondern zerfällt in Eisenoxydul und Kohlendioxyd. Das Fe O tritt mit einem Theile des Cyankaliums in Wechselwirkung, indem es dieses zu cyansaurem Kalium oxydirt, selbst aber zu metallischem Eisen reducirt wird:

$$2KCN + 2FeO = 2CONK + 2Fe.$$

Zur Zerstörung des cyansauren Kaliums setzt man bei dieser Fabrikationsmethode der Schmelze außer Potasche, die übrigens durch Soda ersetzt werden kann, Holzkohlenpulver zu, welches das cyansaure Salz wenigstens theilweise zu Cyankalium reducirt:

$$CONK + C = KCN + CO.$$

Das Cyankalium kommt in Form eines weißen, pulverigen Salzes, in Stangen gegossen, auch in compacten würfelförmigen Stücken in den Handel. Es riecht nach Blausäure, da schon die Kohlensäure der Luft daraus diese sehr schwache Säure in Freiheit setzt. Es findet hauptsächlich bei der galvanischen Versilberung und Vergoldung Anwendung, wohl auch in der Herstellung gewisser rother und rothbrauner Farbstoffe, so der Isopurpursäure, die durch Erhitzen von Pikrinsäure mit KCN entsteht.

Mit den Schwermetallen liefert das Cyankalium, wenn es nicht im Ueberschusse zugesetzt wird, Niederschläge der betreffenden Metallcyanide, die sich jedoch in einem Ueberschusse des Kaliumcyanids unter Bildung sogenannter Doppelcyanide lösen. So entsteht beim Zusammenbringen von Cyankalium- und Silbernitrat-Lösung ein weißer käsiger Niederschlag von Cyansilber, der dem Chlorsilber täuschend ähnlich sieht:

$$AgNO_3 + KCN = \underset{\text{Cyansilber}}{AgNC} + KNO_3.$$

In einem Ueberschusse von Cyankalium löst sich Ag NC zu einer Doppelverbindung, KCN . Ag NC, auf. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man behufs Anfertigung des galvanischen Versilberungsbades Chlorsilber in Cyankalium löst:

$$AgCl + 2KCN = AgNC.KCN + KCl.$$

Solche Doppelcyanide wie das genannte Silberkaliumcyanid besitzen die Eigenthümlichkeit, bei der Elektrolyse ihr Schwermetall in glänzender, dichter und fest haftender Form an der negativen Elektrode abzusetzen. Eben darum eignen sich ihre Lösungen zum Ueberziehen von Gegenständen mit elektricitätsleitender Oberfläche mit einer glänzenden Schichte des betreffenden Schwermetalles (Nickel, Silber, Gold).

Man unterscheidet zwei Classen von löslichen Doppelcyaniden: solche, die durch Mineralsäuren entweder vollständig unter Entbindung von Blausäure, oder, falls sie aus einem löslichen und einem unlöslichen Cyanid zusammengesetzt sind, in diese Componenten zersetzt werden, wovon die eine,

die lösliche, der vollständigen Zersetzung durch die Säure anheimfällt und die andere, die unlösliche, den Säuren gegenüber beständig ist. Versetzt man beispielsweise eine klare Auflösung von Cyansilbercyankalium mit verdünnter Salpetersäure, so fällt Cyansilber heraus, indem nebenher Kaliumnitrat und Blausäure entstehen:

$$KCN . Ag NC + HNO_3 = Ag NC + KNO_3 + HCN.$$

Die zweite Classe von Doppelcyaniden, in welche unter anderen auch das Ferro- und Ferricyankalium gehören, verhält sich Säuren gegenüber wesentlich anders. Es werden die entsprechenden Metallcyanwasserstoffsäuren, z. B. $H_8 Fe_2 (CN)_{12}$ oder $H_6 Fe_2 (CN)_{12}$ gebildet, bezüglich deren Constitution nur Vermuthungen bestehen, auf die wir nicht näher eingehen.

Aber auch die einfachen Cyanide scheinen nicht immer analoge Structur zu besitzen. Wir haben nicht ohne Grund die nicht analogen Formeln KCN und Ag NC als Ausdruck für die Constitution der bezüglichen Verbindungen gewählt; wir wollten damit sagen, daß im Kaliumcyanid das Kalium an den Kohlenstoff und dieser an Stickstoff, im Cyansilber das Metall an Stickstoff und dieser an Kohlenstoff gebunden sei, oder um uns einer schon früher angewendeten Ausdrucksweise zu bedienen, daß das Cyankalium der wahren Cyanwasserstoffsäure $H—C \equiv N$, das Cyansilber aber der Isocyanwasserstoffsäure oder dem Carbylamin, $H—N \equiv C$, zugehöre. Zu dieser Annahme berechtigen uns die Umsetzungen, welche beide Cyanide gegenüber organischen Halogenverbindungen eingehen. Erhitzt man beispielsweise Jodmethyl, $CH_3 J$, mit Cyankalium, so erhält man Methylcyanid und Jodkalium. Da dieses Methylcyanid unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Essigsäure, demnach eine Verbindung, welche als Aethanabkömmling bestimmt zwei aneinander direct gebundene Kohlenstoffatome enthält, übergeht, so müssen wir bezüglich dieser Kohlenstoffatome dasselbe auch für Methylcyanid zugeben. Diese Schlußweise findet in der Formel $H_3 C—C \equiv N$ entsprechenden Ausdruck. Da bei der Umsetzung von Kaliumcyanid und Jodmethyl CH_3 und K ihre Plätze bloß gewechselt haben, muß auch in KCN das Metall an Kohlenstoff gebunden gedacht werden.

Das Cyansilber hingegen liefert mit Jodmethyl neben Jodsilber eine dem wahren Methylcyanid isomere Verbindung, welche mit Kali gekocht nicht Essigsäure und Ammoniak, sondern Ameisensäure und Methylamin, $CH_3 NH_2$, liefert. Die analoge Aethylverbindung geht durch Kochen mit Kali in Aethylamin, $C_2 H_5 . NH_2$, und Ameisensäure, die Propylverbindung in Propylamin und HCOOH, über u. s. w. Immer wird ein vereinzeltes Kohlenstoffatom als Ameisensäure abgespalten, während der Stickstoff in Form der NH_2-Gruppe an den Kohlenstoff des Alkoholradicals gebunden bleibt, dessen Jodid auf das Cyansilber gewirkt hat. Wir müssen daraus den Schluß ziehen, daß der Stickstoff der aus dem Silbercyanid stammenden Cyangruppe an den Kohlenstoff des Alkoholradicals und folgerichtig

auch an das Silberatom in Cyansilber gebunden ist und das Kohlenstoffatom der Cyangruppe in diesen Verbindungen eine isolirte Stellung einnimmt, was ja eben die leichte Abspaltbarkeit dieses vereinzelten Atoms als Ameisensäure erklärt. Damit sind die Formeln:

$$CH_3 - N \equiv C,\ C_2H_5 - N \equiv C,\ Ag - N \equiv C$$

für die fraglichen Verbindungen bewiesen.

Wird das Cyansilber (oder auch Cyanquecksilber) erhitzt, so trennt sich die Cyangruppe vom Metall und je zwei von ihnen vereinigen sich, jedoch nicht mittelst einer Stickstoff-, sondern mittelst einer Kohlenstoffvalenz mit einander zum sogenannten freien Cyan, richtiger Dicyan, C_2N_2, einem giftigen, mit pfirsichblüthrother Farbe brennendem, leicht condensirbaren Gase.

Wenn man Cyankalium mit leicht reducirbaren Metalloxyden schmilzt, so geht es unter Aufnahme von Sauerstoff in cyansaures Kalium, CONK, über. Schmilzt man das Kaliumcyanid mit Schwefel, so entsteht Sulfocyankalium oder Rhodankalium, KCNS.

Ohne näher auf die Cyansäure, sowie die Sulfocyansäure und ihre Verbindungen einzugehen, sei hier bloß bemerkt, daß von organischen Cyansäure-Abkömmlingen, sowie von organischen Rhodaniden zweierlei Reihen bekannt sind. Die eine wird auf die wahre Cyansäure, $N \equiv C - OH$, beziehungsweise auf die wahre Sulfocyansäure, $N \equiv C - SH$, die andere auf die Isocyansäure, $HN = C = O$, beziehungsweise Isosulfocyansäure, $HN = C = S$, zurückgeführt. Die einen enthalten an Stelle des Hydroxyl- oder Sulfhydril-Wasserstoffs, die anderen an Stelle des an Stickstoff gebundenen Wasserstoffs organische Radicale. Von den Cyanaten oder Cyansäure-Verbindungen erwähnen wir wegen des sich daran knüpfenden historischen Interesses bloß das cyansaure Ammonium, NH_4OCN. Aus dieser Verbindung erhielt Wöhler durch bloßes Erhitzen auf 100°, infolge Umlagerung der Atome innerhalb des Molecüls vor etwa 60 Jahren auf künstlichem Wege den Harnstoff, $NH_2 - CO - NH_2$, oder das Amid der Kohlensäure, Carbamid. Diese für die physiologische Chemie außerordentlich wichtige Substanz war bis dahin bloß als eines der letzten Zerfallsproducte des Eiweis, hervorgebracht durch den Lebensproceß im thierischen Organismus, bekannt.

Das Sulfocyankalium oder Rhodankalium besitzt die Fähigkeit, selbst in sehr verdünnten Lösungen von Ferrisalzen eine blutrothe Färbung, die man zur Erkennung dieser Verbindungen benützen kann, hervorzurufen. Es ist in geringer Menge im menschlichen Speichel nachgewiesen worden. In der Technik dient das Salz als Beizmittel beim Färben von Baumwollgeweben und als Ausgangsproduct zur Darstellung eines gelben Farbstoffes, des Canarins, welcher daraus durch die oxydirende Wirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure entsteht. Die chemische Natur des Canarins,

welches erst seit Kurzem bekannt ist, ist noch nicht genügend erforscht. Mit Jodallyl, $C_3 H_5 J$, erhitzt, liefert das Rhodankalium Sulfocyanallyl oder Senföl, $C_3 H_5 CNS$, welches mit dem natürlichen Senföl in jeder Beziehung identisch ist.

Die organischen Farbstoffe.

Bereits in der anorganischen Chemie sind uns eine Anzahl intensiv gefärbter Verbindungen begegnet, die meist in Wasser unlöslich, mit Hilfe von Gummi, Leim, Dextrin, Stärkekleister oder Leinölfirniß an der Oberfläche von zu färbenden Körpern fixirt, als Anstrich-, Maler- und Druckfarben gebraucht werden. Dahin gehören das Baryumsulfat oder Blanc fixe, das Zinkweiß oder Zinkoxyd, das Bleiweiß oder Bleicarbonat, die zahlreichen Kupfer- und Chromfarben, das Cadmiumgelb, der Zinnober u. s. w. Wenn es sich um die Färbung von Geweben handelt, können diese unlöslichen Mineralfarbstoffe auch auf der Faser erzeugt werden, indem man dieselbe nach einander in die Lösungen solcher Metallsalze eintaucht oder sie damit bedruckt, welche durch ihre Wechselwirkung eben den gewünschten Farbstoff liefern.

Die genannten Pigmente (Farbstoffe) wirken auf unser Auge nur durch die Lichtstrahlen, die sie reflectiren. Fällt weißes Licht, welches bekanntlich alle Strahlen des Spectrums enthält, beispielsweise auf Zinnober, so werden alle Strahlengattungen verschluckt bis auf die rothen und gelben, welche reflectirt werden, der Körper erscheint uns daher roth.

Die organischen Farbstoffe, denen wir uns jetzt zuwenden, können in zweierlei Weise gebraucht werden. Entweder in Form unlöslicher Verbindungen mit verschiedenen Metalloxyden, wie Thonerde, Chromoxyd, Eisenoxyd, Zinn- und Antimonoxyd oder in Form von Lösungen. Die unlöslichen Metallverbindungen der organischen Farbstoffe können entweder im fertigen Zustande verwendet werden und heißen dann Lackfarben, oder es wird der zu färbende Gegenstand mit dem betreffenden Metallsalze getränkt (gebeizt) und dann mit der Farbstofflösung zusammengebracht, so daß der Farblack unmittelbar auf dem Färbeobjecte gebildet wird. Jene Metallsalze nennt man Beizen. Wesentlich verschieden von diesem Vorgange ist das Färben mit Farbstofflösungen. Pigmente, die sich im gelösten Zustande verwenden lassen, nennt man Saftfarben. Zu diesen gehören weitaus die meisten aus Theerbestandtheilen auf künstlichem Wege gewonnenen Farbstoffe.

Ein Farbstoff läßt sich in gelöstem Zustande zum Färben nur dann verwenden, wenn das Färbeobject dem gelösten Pigmente gegenüber eine specifische Anziehungskraft ausübt, vermöge welcher es denselben der Lösung entzieht und so festhält, daß er durch Wasser nicht mehr herausgewaschen werden kann. Seide und Wolle lassen sich in dieser Weise mit

allen Theerfarbstoffen leicht anfärben. Auf Baumwolle hingegen haftet beispielsweise das Fuchsin nicht, hingegen sehr fest das Methylenblau und einige der sogenannten Azofarbstoffe.

Die Saftfarben erzeugen die Färbung weniger durch das Licht, das sie in dünnen Schichten reflectiren, als durch jenes, welches sie durchlassen. Dies ersieht man schon aus dem bloßen Anblick, den viele dieser Farbstoffe im festen Zustande einerseits und in sehr verdünnten Lösungen andererseits gewähren. So sind Fuchsinkrystalle im auffallenden Lichte lebhaft metallisch grün gefärbt, etwa so wie die Flügeldecken der spanischen Fliegen; in Form der Lösungen und in dünner Schichte zeigen sie jedoch die bekannte carminrothe Färbung, und genau ebenso gefärbt erscheint die mit Fuchsinlösung behandelte Seide oder Schafwolle.

Betrachtet man eine solche Lösung durch ein Spectroskop, so merkt man sofort, daß nur ein Theil des Lichtes, welches auf dieselbe aufgefallen ist, wirklich hindurch geht; denn im Spectrum des hindurchgegangenen Lichtes sind gewisse Strahlengattungen nicht mehr in derselben Stärke vorhanden, wie vor dem Durchgange, und andere fehlen ganz. Man spricht in einem solchen Falle von einer partiellen Absorption des Lichtes. Das durch die Absorption modificirte Licht erzeugt ein Spectrum, welches sich von dem des vollen Tageslichtes durch dunkle, meist etwas verschwommen begrenzte Streifen unterscheidet oder auch durch bloße Abschwächungen in gewissen Regionen. Ein solches Spectrum nennt man Absorptionsspectrum, jene Streifen Absorptionsstreifen. Die Beobachtung der Absorptionsspectra bietet uns ein wichtiges Mittel zur Erkennung der einzelnen Farbstoffe. Denn die Lage der Absorptionsstreifen, die Stärke ihrer Verdunkelung, ihre Breite, die Art ihrer Begrenzung und ihre Zahl ist für jeden reinen Farbstoff unveränderlich und meist auch charakteristisch. Dem unbewaffneten Auge mag z. B. eine mit Fuchsin und eine mit Cochenille gefärbte Zuckerwaare nahezu gleich erscheinen, während ein bloßer Blick durch das Spectroskop genügt, um zu zeigen, welche von ihnen den harmlosen Farbstoff der Cochenille-Schildlaus und welche den vielverpönten Anilinfarbstoff enthält.

Die Reflexions- und Absorptions-Farben vieler organischer Farbstoffe stehen in einer inneren Beziehung, sie sind einander complementär. Eben jenes Grün, welches die Oberfläche der Fuchsinkrystalle zurückwirft, fehlt dem durch die Fuchsinlösung oder dünne Krystallschichten hindurchgegangenen Lichte. Beide vermischt würden sich zu Weiß ergänzen. Mitunter zeigen auch die Lösungen organischer Farbstoffe im auffallenden Lichte eine andere Färbung als im durchfallenden. So erscheint uns eine Eosinlösung beim Durchsehen prächtig roth, beim Daraufsehen gegen einen schwarzen Hintergrund ausgesprochen grünlich-gelb. Gewisse, aus dem Resorcin dargestellte Farbstoffe sind in alkalischer Lösung intensiv blau, im auffallenden Lichte zinnoberroth. Man nennt dieses Farbenspiel das Fluoresciren der Farbstofflösungen.

Von praktischer Bedeutung ist das Verhalten der verschiedenen Farbstoffe gegen Wasser, Seifen, Säuren, Alkalien und gegen das Licht. Die geringste Anforderung, die man an einen Farbstoff stellen muß, ist, daß er wasserecht färbt. Meist verlangt man jedoch auch Waschechtheit, d. h. das Haftenbleiben des Farbstoffes auch beim Waschen mit Seifenwasser. Viele, ja die meisten organischen Farbstoffe verändern ihre Farbe, je nachdem man sie mit sauren oder mit basischen Substanzen in Berührung bringt. So wird ein mit Fuchsin gefärbtes Zeug durch Ammoniak, Kali- oder Natronlösung, Sodalösung u. dgl. entfärbt, Eosin ändert seine carminähnliche Farbe gegen gelb hin, wenn man damit gefärbte Stoffe mit verdünnten Säuren behandelt, und Congoroth wird durch saure Flüssigkeiten sofort blau. Dem Lichte gegenüber widerstehen verhältnißmäßig wenige organische Farbstoffe. Von den eigentlichen Anilinfarben und Phenolfarben weiß man, daß sie an der Sonne rasch ausbleichen. Hingegen sind das Alizarin, der Indigo und viele Azofarbstoffe lichtecht.

Die Bleichung der Farbstoffe durch Licht und Luft ist wohl in den meisten Fällen auf Oxydation derselben zu ungefärbten Verbindungen zurückzuführen. Thatsächlich lassen sich die meisten gefärbten Verbindungen durch Oxydationsprocesse in ungefärbte oder doch in solche umwandeln, die zwar noch Eigenfarbe besitzen, aber kein Anfärbungsvermögen. Auch Zufuhr von Wasserstoff übt in den meisten Fällen dieselbe Wirkung aus, insoferne, als es sich um den Verlust des Farbstoff-Charakters handelt. Denn auch die aus den organischen Farbstoffen durch Reduction entstehenden sauerstoffärmeren oder wasserstoffreicheren Verbindungen sind meist ungefärbt. Die farblosen Reductionsproducte der Farbstoffe nennt man die Leukoverbindungen*) derselben.

Nach diesen nothwendigen allgemeinen Auseinandersetzungen können wir uns nun den einzelnen Farbstoffen selbst zuwenden. Wir theilen dieselben ein: A. in natürliche Farbstoffe, das sind diejenigen, die von gewissen Thieren oder Pflanzen producirt werden, ohne künstlich dargestellt werden zu können, B. künstliche Farbstoffe, die unter der Hand des Chemikers aus anderen nicht gefärbten oder nicht färbenden Verbindungen entstehen. In diese zweite Gruppe gehören auch solche Pigmente, welche zwar in der Natur vorkommen, aber auch künstlich erzeugt werden können. So z. B. der Indigo und das Alizarin.

A. Die natürlichen Farbstoffe.

I. Farbstoffe thierischen Ursprungs. Die Purpurfarbe der Alten, welche aus dem Safte der Purpurschnecke hergestellt wurde, beansprucht bloß historisches Interesse, da man sich seiner seit Langem nicht mehr

*) leukos, griechisch = weiß.

bedient. Ebenso ist der Gebrauch des Kermesfarbstoffes, der aus den Kermesbeeren, d. i. eine Art Schildlaus,*) welche auf der Kermeseiche im südlichen Europa vorkommt, dargestellt wurde, außer Gebrauch gekommen. Hingegen wird der Carmin aus der Nopalschildlaus, die auf der Nopalpflanze oder dem Cochenillecactus in Centralamerika und am Cap der guten Hoffnung gefunden wird, vielfach verwendet. Das weibliche Insect wird zweimal im Jahre nach der Begattung gesammelt, durch Hitze getödtet und getrocknet in den Handel gebracht. Das Product bildet kleine braunrothe Körner, die theilweise noch die ursprüngliche Structur des Thieres zeigen und meist mit einem weißlichen Staube bedeckt sind. Man unterscheidet hauptsächlich zwei Sorten, die geringere wilde Waldcochenille, welche vom wild wachsenden Cactus gesammelt wird, und die Mestica, die man an dem cultivirten Cochenillecactus findet. Das färbende Princip der Cochenille ist die Carminsäure, ein in Wasser leicht löslicher, prächtig rother Farbstoff, welcher durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sich in Carminroth und Dextrose spaltet:

$$\underset{\text{Carminsäure}}{C_{17}H_{18}O_{10}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Carminroth}}{C_{11}H_{12}O_7} + C_6H_{12}O_6.$$

Das technische Carmin wird gewonnen, indem man entweder den heiß bereiteten wässerigen Cochenilleextract mit Alaun fällt, auswäscht und trocknet, oder den mit Hilfe von Natriumcarbonat hergestellten Auszug mit Eiweiß versetzt und dieses durch Zusatz von verdünnter Säure fällt. Das niederfallende Eiweiß reißt den Farbstoff mit. Den Carminlack gewinnt man durch Zusatz von Alaun und Natriumcarbonat zum wässerigen Cochenilleextract, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages. Carmin dient hauptsächlich zum Färben der Wolle. Das damit erzeugte Roth ist zwar wasch-, aber nicht lichtecht.

Durch Extrahiren des Stocklackes mit Sodalösung wird ein dem Cochenillefarbstoffe sehr ähnliches Pigment gewonnen, welches trotz des vegetabilischen Ursprungs des Stocklacks dennoch als ein animalischer Farbstoff zu bezeichnen ist. Der Stock- oder Körnerlack entsteht nämlich auf den Zweigen einer Feigenart infolge des Stiches der Lackschildlaus. Er ist der eingetrocknete, durch einen in den Thieren enthaltenen Körper roth gefärbte Milchsaft dieser Pflanze.

Hierher könnte auch die Purpursäure, $C_8H_5N_5O_6$, gerechnet werden, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$, entsteht und als Ammoniumsalz (Murexid), $C_8H_4(NH_4)N_5O_6$, in den Handel kommt. Als Beizen zum Färben von Baumwolle, Wolle und Seide mit Murexid verwendet man Quecksilber-, Blei- und Zinksalze. Das Murexid

---

*) Der Name Kermesbeeren rührt von der beerenartigen Form der trächtigen Weibchen dieser Thiere her.

oder der Purpurcarmin ist gegenwärtig fast vollständig durch die rothen Theerfarbstoffe verdrängt.

Piuri (Indian Yellow, Indischgelb) wird in Bengalen aus dem Harne von Kühen, die ausschließlich mit Mangoblättern gefüttert werden, erzeugt. Der Harn wird erhitzt, wodurch sich der Farbstoff als gelber Schlamm ausscheidet, der abgeseiht, zu Kugeln geformt und getrocknet in den Handel kommt. Das Indischgelb besteht wesentlich aus dem Calcium- und Magnesiumsalze der

Euxanthinsäure $C_{19}H_{18}O_{11} = C_6H_3(OH)\left\langle{}^{O}_{CO}\right\rangle C_6H_3O(CHOH)_5CO_2H$,

d. i. eine ätherartige Verbindung des

Dioxyxanthons $C_6H_3(OH)\left\langle{}^{O}_{CO}\right\rangle C_6H_3OH$ und der

Glycuronsäure $CH_2OH(CHOH)_4CO_2H$.

II. Vegetabilische Farbstoffe.

1. Rothe Farbstoffe. Das Alizarin der Krappwurzel oder Dioxyanthrachinon, $C_6H_4\left\langle{}^{CO}_{CO}\right\rangle C_6H_2(OH)_2$, wird jetzt fast ausschließlich aus dem Anthracen erzeugt, worauf wir später noch zurückkommen. Der Krapp oder die Färberröthe, Rubia tinctorum, enthält diesen Farbstoff in Form einer Zuckerverbindung oder eines Glucosids, der Ruberythrinsäure $C_{26}H_{28}O_{14}$ hauptsächlich in der Wurzel, welche entrindet und gemahlen in den Handel kommt. Die beste Sorte stammt aus der Levante und führt den Namen Lizari oder Alizari. Die schlechteste Krappsorte ist der Mullkrapp, aus Staub und Abfällen bestehend.

Die Ruberythrinsäure spaltet sich unter dem Einflusse eines in der Wurzel enthaltenen Fermentes in Alizarin und in Zucker:

$$\underset{\text{Ruberythrinsäure}}{C_{26}H_{28}O_{14}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Alizarin}}{C_{14}H_8O_4} + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Neben dem Ruberythrin ist in der Pflanze noch das Purpurin enthalten, welches als Trioxyanthrachinon erkannt worden ist.

Unter Krapplack versteht man eine Verbindung von Alizarin und Purpurin mit basischen Thonerdesalzen, die durch Ausziehen des Krapps mit Alaunlösung und Fällen mit Natriumcarbonat, Waschen und Trocknen des Niederschlages gewonnen wird. Das unter dem Namen Azale bekannte Präparat wird durch Ausziehen der »Krappblumen« mit Alkohol und Fällen mit Wasser gewonnen. Es bildet ein gelbes Pulver, welches wesentlich aus unreinem Alizarin besteht.

Unter der Bezeichnung Krappblumen geht ausgewaschener und gegohrener Krapp, welcher wie der gewöhnliche verwendet wird, nur daß sich damit auch in der Kälte färben läßt. Das Pincoffin dürfte dieselbe Zusammensetzung wie Azale besitzen. Das Garancin oder die Krappkohle wird aus Krapp bereitet, indem man diesen mit 30procentiger Schwefelsäure erhitzt und auswäscht. Ein Theil der nicht färbenden Substanzen des Krapps geht dadurch in Lösung, ein anderer bleibt in Form kohliger Materie beim Farbstoffe zurück. Das Product stellt demnach den Krappfarbstoff in drei- bis vierfach concentrirterer Form dar. Garanceux ist ein minderwertiges Product, welches aus bereits zum Färben verwendetem, aber nicht erschöpftem Krapp in ähnlicher Weise dargestellt wird, wie Garancin aus frischer Krappwurzel. Die Bezeichnung Colorin führt ein alkoholischer, zur Trockne verdampfter Krappwurzelextract.

Durch Extrahiren von Krapp mit schwefeliger Säure erhält man neben dem rothen Farbstoffe eine grüne harzige Substanz, welcher das betreffende Präparat, das meist aus Elsässer Krapp dargestellt wird, die Bezeichnung grünes Alizarin verdankt. Das von dem grünen Körper befreite, vermittelst schwefeliger Säure dargestellte Product wird als gelbes Alizarin bezeichnet. Die beiden letztgenannten Fabrikate sind 32—36mal so ausgiebig als der Krapp selbst.

Das reine Alizarin bildet dunkelgrüne Krystallnadeln mit drei Molecülen Wasser, wenn es aus verdünntem Alkohol auskrystallisirt. Bei 100° entwässert und noch höher erhitzt, sublimirt es in orangerothen nadeligen Krystallen. In ätzenden Alkalien und Alkalicarbonaten löst es sich mit intensiv violett-rother Farbe zu Verbindungen vom Typus $C_{14} H_6 O_4 M_2$, und liefert in dieser Form mit verschiedenen Metallsalzen verschieden gefärbte Niederschläge (Lacke), mit Calcium- und Baryumsalzen blaue, mit Aluminiumsalzen und mit Zinnsalz rothe, mit Ferrisalzen violettschwarze. Indem man daher das zu färbende Zeug mit den entsprechenden Metallverbindungen beizt, bevor man mit Krapp ausfärbt, vermag man mit Alizarin die verschiedensten Farbennuancen zu erzeugen.

Eine Anzahl von Flechtenarten (Rocella-, Usnea-, Lecanora-Arten u. s. w.) liefern gepulvert mit Harn angerührt und bei Zutritt von Luft, der Fäulniß überlassen die unter der Bezeichnung Orseille, Persio und Cudbear in den Handel gelangenden rothen Farbstoffe. Die Bildung derselben ist auf die Wechselwirkung des unter den angegebenen Umständen aus gewissen in den Flechten vorkommenden Säuren entstehenden Orcins mit dem Ammoniak, welches durch Fäulniß des Harns gebildet wird, und dem Sauerstoffe der Luft zurückzuführen. Orcin, sym. Dihydroxytoluol, $C_7 H_8 O_2$ oder $C_6 H_3 \begin{matrix} OH\,(1) \\ CH_3\,(3) \\ OH\,(5) \end{matrix}$, geht mit Ammoniak und Luftsauerstoff in Orceïn, $C_{14} H_{13} NO_4$, über neben einer anderen gefärbten Verbindung $C_{14} H_{12} N_2 O_3$,

welche beide die wesentlichen Bestandtheile der Orseille sind. Das Product bildet einen röthlichviolletten Teig, in reinster Form als Orseillecarmin und als Orseillepurpur bekannt. Die Fabrikation desselben wurde hauptsächlich in England und Frankreich betrieben, ist aber, seitdem die Anilinfarben in Schwung gekommen sind, von keiner großen Bedeutung mehr.

Zur Rothfärberei dienen auch die Extracte einiger Farbhölzer, so des Roth- oder Brasilienholzes, des Fernambuk-, Sapan-, Nicaragua- und Brasiletteholzes, welche sämmtlich dieselbe Substanz des Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, enthalten, das an sich ungefärbt, durch freiwillige Oxydation in alkalischer Lösung in das rothe Brasileïn, $C_{16}H_{12}O_5$, übergeht.

Die durch Rothholz erzeugte Farbe ist nur wenig dauerhaft.

Verschieden vom Brasilin ist der im Santelholze enthaltene rothe Farbstoff, $C_{17}H_{16}O_6$, welcher zur Erzeugung von Braun auf Wolle, zu gefärbten Lacken für Möbelpolitur, zum Rothfärben des Leders u. dgl. m. verwendet wird.

In der Seidenfärberei wurde früher zur Erzielung eines schönen, aber vergänglichen Roth der Saflorcarmin (Teller- oder Tassenroth) benützt, welcher aus dem Saflor oder der Färbedistel gewonnen wird. Die färbende Verbindung dieser in Ostindien, Aegypten, Südeuropa, weniger in Deutschland cultivirten Pflanze ist das Carthamin, $C_{14}H_{16}O_7$. Es wird in nicht ganz reiner Form gewonnen, indem man Baumwollstreifen in den vermittelst Sodalösung hergestellten Extract der getrockneten Blumenblätter des Saflors taucht, vermittelst Essigsäure ansäuert, die roth gefärbte Baumwolle mit Wasser wäscht und mit Soda extrahirt. Dieser Extract liefert auf Tellern eingetrocknete, dünne, im durchfallenden Lichte rothe, im auffallenden metallisch grüne Krusten.

Das Alkannin, den rothen Farbstoff der Alkannawurzel, verwendet man zum Rothfärben von Möbelpolitur, ebenso das Drachenblut, das rothe Harz von der Pflanze Dracæna draco. Das Harmalarroth, aus dem Samen der Steppenraute, und das Chicaroth, aus den Blättern eines in Venezuela einheimischen Baumes, finden nur beschränkte Verwendung.

2. Gelbe Farbstoffe. Das Curcumin, $C_8H_{10}O_2$, der krystallisirte Farbstoff der Curcuma- oder Gelbwurzel, ist ziemlich vergänglich und wird durch Alkalien und durch Borsäure rothbraun gefärbt. Mit Curcuma gefärbtes Papier wird daher als Mittel zur Erkennung der alkalischen Reaction und der Borsäure verwendet. Der gelbfärbende Bestandtheil des Wau- oder Gelbkrautes ist das Luteolin, der des Quercitron, d. i. der gemahlenen Rinde der nordamerikanischen Färbereiche, das Quercitrin ein Glucosid, welches durch Kochen mit verdünnten Säuren in Quercetin und den Zucker Isodulcit zerfällt. Das Quercetin kommt als gelbes krystallinisches Pulver unter dem Namen Flavin in den Handel. Das Flavin ist unlöslich in Wasser und bedarf zu seiner Lösung des Zusatzes von Soda. Es gehört zu dem häufigst angewandten gelben Farbstoffe und liefert eine sehr

schöne, dauerhafte Farbe. Dem Quercitrin in jeder Beziehung, auch chemisch ähnlich ist das Xanthorhamnin, der Farbstoff der Gelbbeeren (Avignonkörner, persische Beeren, Kreuzbeeren), welche in der Levante, Südfrankreich und Ungarn cultivirt werden. Das Xanthorhamnin zerfällt durch kochende, verdünnte Säuren in Rhamnetin und Isodulcit. Das Rhamnetin ist als Methylquercetin anzusehen.

Das Gelbholz, Cubaholz, gelbes Brasilienholz, vom Färbermaulbeerbaum auf Cuba, Domingo und Haiti, liefert den Farbstoff Morin, $C_{12}H_8O_5$, der sich darin als Calciumsalz vorfindet neben einer Gerbsäure Macclurin oder Moringerbsäure, welche wie die meisten Verbindungen dieser Classe mit Eisensalzen einen schwarzen Niederschlag bildet. Man verwendet daher den Gelbholzextract, auch als Cubaextract bekannt, nicht bloß zum Gelb-, sondern auch zum Schwarzfärben. Das ungarische Gelbholz, Fisetholz oder Fustikholz, stammt aus dem in Südeuropa heimischen Perrücken- oder Gärberbaume. Das darin enthaltene Fisetin steht dem Quercetin sehr nahe. Gelbe Farbstoffe liefern endlich auch die Scharte, der Färbeginster und die chinesischen Gelbschoten (Wonyshy). Viele von den genannten gelben Farben werden auch zur Erzeugung brauner und grüner Farbentöne verwendet, indem man sie mit Roth und Blau, Roth und Schwarz, beziehungsweise Blau mischt.

3. Grüne Farbstoffe. Chinesischgrün oder Lokao ist ein Farblack, der in China aus der Pflanze Rhamnus utilis erzeugt wird. Es enthält als färbenden Bestandtheil das Lokaïn, $C_{28}H_{34}O_{17}$, welches durch Kochen mit Säuren in Zucker und Lokaetin gespalten wird. Lokao findet hauptsächlich in der Seidenfärberei Anwendung.

Das Saft- oder Blasengrün wird aus den Beeren des Kreuzdornes gewonnen und dient hauptsächlich zum Grünfärben von Liqueuren und Gemüseconserven. Ueber die chemische Natur dieses Farbstoffes, wenn er nicht vielleicht Chlorophyll ist, ist nichts Näheres bekannt.

Das Chlorophyll oder Blattgrün wird ähnlich wie das Saftgrün verwendet. Es findet sich in den Zellen aller grünen Pflanzenblätter in Form mikroskopischer Körner und kann denselben durch Alkohol entzogen werden. Es ist in alkoholischer Lösung verdünnt im durchfallenden Lichte grün, concentrirt roth, und zeigt eine blutrothe Fluorescenz. Das Chlorophyll ist entweder ein Gemisch verschiedener Körper oder eine ungemein complicirt zusammengesetzte Verbindung, die äußerst leicht in ihre verschiedenartigen Bestandtheile zerfällt. Eine alkoholische Chlorophylllösung gibt an Ligroin blaues Kyanophyll ab, während in Alkohol gelbes Xanthophyll gelöst bleibt. Durch Licht werden Chlorophylllösungen rasch braungelb. Durch Säuren wird das Blattgrün in einen gelben und einen blaugrünen Farbstoff zerlegt. Der Farbstoff der herbstgelben Blätter ist ein Umwandlungsproduct des Chlorophylls und unterscheidet sich vom Xanthophyll durch die smaragdgrüne Färbung, die in seiner Lösung auf Zusatz von Säuren

eintritt. Das Chlorophyll bildet sich in den Blättern der Pflanzen nur unter Mitwirkung des Lichtes. Im Dunkelu gezogene (etiolirte) Pflanzen enthalten an seiner Stelle einen gelben, dem Xanthophyll ähnlichen Farbstoffe das Etiolin. Man hat das Chlorophyll wiederholt mit dem rothen Farbstoffe des Blutes in Parallele gebracht, und wirklich gleicht es demselben insoferne, als es wie der rothe Blutfarbstoff, das Hämoglobin, an Eiweiß gebunden vorkommt und außer Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, gerade so wie jenes, Eisen als integrirenden Bestandtheil enthält.

4. Blaue Farbstoffe. Das Wichtigste unter den blauen Pflanzenpigmenten ist der Indigo, der schon im Alterthume als Malerfarbe benützt wurde, ausgedehntere Anwendung aber erst seit dem XVI. Jahrhundert gefunden hat. Er findet sich in Form eines Glucosids, des Indicans, $C_{52} H_{62} N_2 O_3$, in sehr vielen Pflanzen, hauptsächlich aber in der Art Indigofera, welche in Ost- und Westindien, in Süd- und Central-Amerika, in Aegypten und Arabien cultivirt wird und in Indien den Namen Anil führt, und im heimischen Waid (Isatis tinctoria). Unter dem Einflusse von in den Pflanzen enthaltnen Fermenten geht das Indican in Indigglycin, einem Zucker, und Indigblau über:

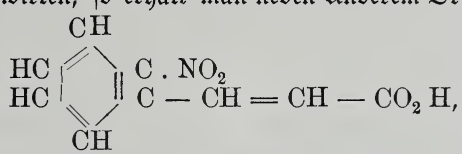
$$C_{52} H_{62} N_2 O_{34} + 4 H_2 O = \underset{\text{Indigblau}}{C_{16} H_{10} N_2 O_2} + 6 \underset{\text{Indigglycin}}{C_6 H_{10} O_6}.$$

Die Pflanzen werden in der »Gährungsküpe«, d. i. einer gewöhnliche Cysterne, unter Zusatz von Kalkmilch oder auch Ammoniak mit Wasser, überdeckt und daselbst etwa 15 Stunden bei 30° der Gährung überlassen. Die Flüssigkeit wird in tiefer gelegene Reservoirs, die sogenannten »Schlagküpen«, abgelassen. Der Indigo befindet sich nun in Form einer wasserstoffreicheren Verbindung des Indigweiß, $C_{16} H_{12} N_2 O_2$, die durch Reductionsvorgänge während der Gährung entsteht, in Lösung und scheidet sich beim fortwährenden Erneuern der Flüssigkeitsoberfläche infolge der dabei eintretenden Oxydation des Indigweiß zu Indigblau durch den Luftsauerstoff in blauen Flocken ab, welche sich auf Zusatz von etwas Kalkwasser rascher zu Boden setzen. Der gesammelte blaue Schlamm wird in Preßbeuteln möglichst von Wasser befreit und getrocknet. So dargestellt kommt der Indigo in tiefblauen, erdigen Stücken, welche beim Reiben mit einem harten Gegenstande Kupferglanz annehmen, in den Handel, ist aber in dieser Form keineswegs rein. Er enthält außer dem eigentlichen Indigblau oder Indigotin auch einen rothen Farbstoff, das Indigrubin, eine braune Substanz, das Indigbraun, und einen leimartigen Körper, den Indigleim. Er ist im allgemeinen um so reicher an Indigotin, daher auch um so wertvoller, je geringer sein specifisches Gewicht. So beträgt dies bei 56procentigem Indigo 1·234, bei 30procentigem 1·445.

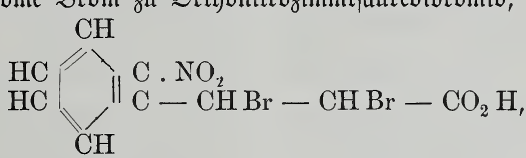
Das reine Indigblau kann entweder aus dem käuflichen Präparate oder auch synthetisch dargestellt werden. Aus dem natürlichen Indigo wird

es gewonnen, indem man das feinst gepulverte Product mit irgend einem alkalischen Reductionsmittel, z. B. Eisenvitriol und Kalk, bei Gegenwart von Wasser in verschlossenen Gefäßen stehen läßt, die gelbgefärbte Flüssigkeit klar abzieht und längere Zeit Luft hindurchleitet. Durch die Reduction ist das Indigotin in Indigweiß, einen in Kalkwasser löslichen Körper, übergegangen, welcher durch die Luft wieder zu Indigotin oxydirt wird, das sich, weil in Wasser unlöslich, in mikroskopischen Kryställchen ausscheidet. Die Verunreinigungen bleiben zum Theile beim kalk- und eisenhydroxydhältigen Niederschlage in der Flasche, zum Theile bleiben sie in der Flüssigkeit gelöst und werden von dem herausgefallenen Indigblau durch Filtriren und Waschen getrennt. Zur vollständigen Reinigung wird das Indigotin im luftverdünnten Raume sublimirt. Es bildet dann auch mit freiem Auge leicht erkennbare prismatische Krystalle von kupferrothem Glanze.

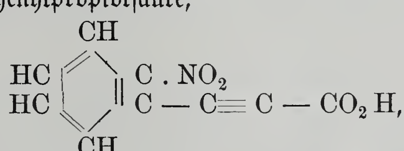
Von künstlichen Bildungsweisen des Indigotins sind mehrere bekannt: Läßt man auf Zimmtsäure (Phenylacrylsäure), $C_6H_5 - CH = CH - COOH$, Salpetersäure einwirken, so erhält man neben Anderem Orthonitrozimmtsäure,



welche zwei Atome Brom zu Orthonitrozimmtsäuredibromid,

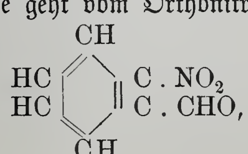


addirt. Diese liefert infolge Abspaltung von zwei Molecülen HBr, mit KOH erhitzt, Orthonitrophenylpropiolsäure,



die endlich unter dem Einflusse von Reductionsmitteln in alkalischer Lösung, so z. B. durch Einwirkung von Traubenzucker und Kalilauge, Indigotin entstehen läßt: $2\,C_6H_4(NO_2) . C \equiv C - CO_2H + 2\,H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$.

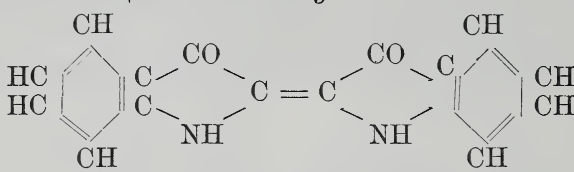
Eine zweite Synthese geht vom Orthonitrobenzaldehyd aus,



welcher durch Aceton und Natronlauge ohneweiters in Indigblau übergeht. Hierbei entsteht zuerst Orthonitrobenzylidenaceton: $C_6 H_4 (NO_2) . CH O + H_2 \; C H - CO - CH_3 = C_6 H_4 (NO_3) . CH = CH - CO - CH_3$, welches weiterhin in Indigotin und essigsaures Natrium übergeht: $2 C_6 H_4 NO_2 . CH = CH - CO - CH_3 + 2 Na OH = C_{16} H_{10} N_2 O_2 + 2 Na C_2 H_3 O_2 + 2 H_2 O$. Von bloß theoretischem Interesse ist die Bildung durch Reduction von Isatin:

$$2 C_6 H_4 \langle {}^{CO}_{NH} \rangle CO + 2 H_2 = C_{16} H_{10} N_2 O_2 + 2 H_2 O.$$

Der nahe Zusammenhang zwischen Isatin und Indigo erhellt auch aus Bildung des ersteren durch Oxydation des letzteren vermittelst Chromsäure oder Salpetersäure. Allen diesen Erfahrungen entspricht am besten die jetzt allgemein angenommene Structurformel des Indigo:



Die Erkenntniß der chemischen Constitution des Indigo verdankt die organische Chemie in erster Linie den ingeniösen Versuchen v. Baeyer's in München.

Von sonstigen chemischen Umwandlungen des Indigo mögen nur noch zwei hier Erwähnung finden. Durch Schmelzen mit Kali entsteht daraus Anilin $C_6 H_5 - NH_2$, welches eben wegen dieser Entstehungsweise aus Anil (Indigo) so benannt wurde. Durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen infolge der Einwirkung alkalischer Reductionsmittel, wie sie von den Färbern zum Ansetzen der Indigküpen gebraucht werden, entsteht das in Kali, Natron und Kalk lösliche Indigweiß, $C_{16} H_{12} N_2 O_2$, das durch die Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffes außerordentlich leicht wieder zu Indigblau oxydirt wird.

Guter Indigo soll beim Verbrennen nur eine geringe Quantität weißer Asche hinterlassen, sich in rauchender Schwefelsäure vollkommen mit dunkelblauer Farbe lösen, nicht mehr als 3 bis 7 Procent Feuchtigkeit erhalten und beim Erhitzen in einer Eprouvette einen purpurfarbigen Dampf liefern. Um den Gehalt eines käuflichen Productes an reinem Farbstoffe zu erfahren, verwandelt man eine gewogene Menge desselben durch Zusammenbringen mit Eisenvitriol und Kalk, und einer gemessenen Menge Wasser bei Luftabschluß in Indigweiß, nimmt, nachdem diese Umwandlung vollzogen ist, einen runden Bruchtheil der Flüssigkeit heraus, säuert mit Salzsäure an und setzt der oxydirenden Wirkung der Luft aus, bis alles Indigblau herausgefallen ist. Dieses wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und sein Gewicht ermittelt, welches, auf 100 Theile des analysirten Productes umgerechnet, den Procentgehalt an reinem Farbstoff ergibt.

Da das Indigblau an sich in Wasser vollkommen unlöslich ist, muß es, um damit färben zu können, durch Eisenvitriol und Kalk oder in ein anderes alkalisches Reductionsmittel in Indigweiß übergeführt werden, mit dessen alkalischer Lösung man das zu färbende Zeug tränkt. Beim Hängen an der Luft scheidet sich dann auf der Faser das Blau ab. Das Gefäß, in welchem die Reduction des Indigo vor sich geht, heißt die Küpe. Diese Art der Färbung wird als Färbung in der Küpe bezeichnet. Wendet man Eisenvitriol und Kalk an, so wird von einer Vitriolküpe gesprochen. Sie wird meist zum Färben von Baumwoll- und Leinenstoffen angewendet. Statt Eisenvitriol kann auch Zinkstaub genommen werden (Zinkküpe).

In der Harnküpe sind die faulenden organischen Substanzen des Harnes das reducirende Agens. Zusatz von Kalk ist hier nicht nöthig, da ja bei der Harnfäulniß reichlich Ammoniak entsteht, das die Stelle des Kalks vertritt. Außerdem gibt es noch eine Opernent- oder Arsenküpe, in welche der Indigo durch eine Mischung von Arsentrioxyd und Kalilauge in Lösung gebracht wird, und eine Zinnküpe, die aus einer Auflösung von Zinnmonoxyd in Aetzkali besteht. In der Zuckerküpe wirkt eine Mischung von Stärkezucker und Aetznatron reducirend. Die bisher aufgezählten Küpen werden, da sie keine Erwärmung voraussetzen, kalte Küpen genannt. Die Waid- und die Potaschen-Küpe müssen hingegen in der Wärme angesetzt werden — warme Küpen. Die Waid- oder Pastel-Küpe findet besonders beim Färben von Wolle und Tuch Anwendung; sie besteht aus einer Mischung von 1 Theil feinsten Indigopulvers, $13\frac{1}{2}$ Theilen Waid, $\frac{1}{2}$ Theil Krapp, $\frac{1}{2}$ Theil Potasche und $\frac{1}{2}$ Theil Kleie, welche mit 500 Theilen Wasser zwei Stunden lang auf 90^0 erwärmt werden, um nach Zusatz von $\frac{1}{2}$ Theil gelöschten Kalkes langsam auszukühlen. All die zugesetzten organischen Substanzen, der Waid nicht ausgenommen, haben bloß den Zweck, durch ihre Gährung, die im Verlaufe von 1—3 Tagen beendigt ist, das Indigotin in Indigoweiß überzuführen, und zwar durch den Wasserstoff, der sich bei diesem Vorgange bildet. Auf ähnlichen Principien beruht die gleichfalls zu den warmen Küpen gehörige Potasche- oder Soda-Küpe, auch indische oder Indigo-Küpe genannt. Man verwendet zu derselben ein Gemenge von 12 Theilen Indigo, doppelt so viel Potasche, je 8 Theile Krapp und Kleie, erwärmt anfangs auf 50^0 und setzt im Verlaufe der nächsten zwei Tage, zweimal je 12 Theile Potasche hinzu; nach drei Tagen kann gefärbt werden.

Außer der Küpenfärbung ist noch eine zweite Methode, speciell zum Blaufärben von Wolle in Gebrauch. Sie beruht auf der Anwendung der Indigdisulfonsäure, $C_{16}\,H_8\,(HSO_3)_2\,N_2\,O_2$. Diese Verbindung entsteht durch Auflösen von Indigo in rauchender Schwefelsäure. Wird diese Lösung mit Wasser verdünnt und Wolle hineingehängt, so schlägt sich auf dieser die Sulfonsäure nieder, wird ihr aber durch Kochen mit Sodalösung, in welche man sie nach dem Abtropfen gebracht hat, wieder entzogen. Die

Flüssigkeit enthält dann indigdisulfonsaures Natrium und ist unter dem Namen »abgezogenes, sächsisches Blau« bekannt. Die Wolle wird nun gefärbt, indem man sie mit Alaun ansiedet und in die Bläue bringt. Es schlägt sich auf ihrer Oberfläche indigdisulfonsaures Aluminium in unlöslicher Form nieder.

Das indigdisulfonsaure Kalium bildet unter dem Namen Indigcarmin, blauer Carmin, Indigo soluble einen Handelsartikel.

Das Blauholz oder Campecheholz, das vom Blauholzbaume in Central-Amerika und den Antillen stammt, oder der daraus bereitete flüssige oder feste Extract dienen zum Blau- und Schwarzfärben. Letzteres setzt Beizen mit Eisensalzen voraus. Das färbende Princip des Blauholzes ist das Hämatoxylin, ein an sich nur blaßgelb gefärbter krystallisirender Körper von der Formel $C_{16} H_{14} O_6$, welcher in alkalischer Lösung, ähnlich wie das Brasilin in Brasileïn, in intensiv purpurroth gefärbtes Hämateïn, $C_{16} H_{12} O_6$, übergeht.

Der Lackmus, ein Farbstoff saueren Charakters, wird aus denselben Flechten erzeugt, aus denen man die Orseille gewinnt, nur daß man die Gährung länger andauern läßt. Er wird mit Gyps und Kreide zu Würfeln geformt in den Handel gebracht. Die Metallsalze des Lackmusfarbstoffes sind blau, der freie Farbstoff roth gefärbt. Dadurch erklären sich die bekannten Farbenveränderungen des mit Lackmus getränkten Reagenspapiers durch Basen und Säuren.

B. Künstliche Farbstoffe.

Von künstlich dargestellten Verbindungen haben sich viele als zum Färben geeignet erwiesen, welche die Nitrogruppe, NO_2 Nitrosogruppe, NO, die Isonitrosogruppe, $= N - OH$, die Azogruppe, $- N = N -$, und andere charakteristische Atomgruppen enthalten. Man nimmt an, daß der Farbstoffcharakter die Folge des Vorhandenseins eines bestimmten Atomcomplexes ist, welche man chromophore Gruppe nennt. So ist $- NO_2$ die chromophore Gruppe der Nitrofarbstoffe, $- NO$ die der Nitrosofarbstoffe, $- N = N -$ die der Azofarbstoffe,

```
= C — R
   \ /
    N
```

die der eigentlichen Anilin- (Rosanilin-) Farbstoffe,

```
= C — R
   \ /
    O
```

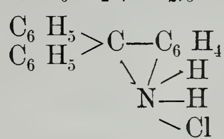
die der Aurine,

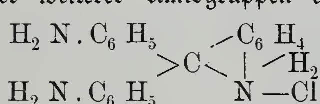
```
= C — R
   \ /
    CO
```

die der Phthalophenonfarbstoffe, $R<{CO \atop CO}>R$ die der Anthrachinonfarben,

```
— N —
  |
— N —
```

die der Azine u. s. w.

Jedesmal, so oft durch irgend eine chemische Reaction in irgend einer vorher ungefärbten Verbindung eine dieser Gruppen gebildet wird, wird sie zum Chromogen*). Die Chromogene aber werden zu eigentlichen Farbstoffen erst dann, wenn in ihr Molecül noch solche Gruppen eintreten, die sie zu einer ausgesprochenen Base oder Säure oder einem Phenole machen. Solche Gruppen sind $-OH$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NRR^1$, $-SO_3H$ u. s. w. Meist sind es nichtsubstituirtes und substituirtes Amid, sowie Hydroxyl, welche aus den Chromogenen intensiv färbende Verbindungen bilden. Das Carboxyl und die Sulfongruppe scheinen diese Eigenschaft in weit geringerem Maße zu besitzen. So besitzt das Nitrobenzol trotz der Gegenwart der chromophoren Gruppe NO_2 kein Färbevermögen. Tritt aber in das Nitrobenzolmolecül, $C_6H_5NO_2$, Hydroxyl ein, so wird daraus eine gelbfärbende Substanz, das Nitrophenol, $C_6H_4OH.NO_2$. Das Ortho-, Meta- und Para-Nitrophenol sind jedoch nur sehr schwache Farbstoffe; ihr Färbevermögen nimmt aber bedeutend zu, wenn mehrere chromophore Gruppen und mehrere Hydroxyle oder Ammoniakreste eintreten. Darum ist Pikrinsäure oder Trinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, ein höchst ausgiebiger Farbstoff. Die Verbindung  färbt nur sehr schwach violett.

Durch Eintritt zweier weiterer Amidgruppen entsteht ein Farbstoff vom Typus des Fuchsins,  von außerordentlich großem Färbevermögen.

Nach dem Gesagten sind alle künstlichen Farbstoffe entweder vermöge der in ihnen vorhandenen Hydroxyle, die dieselbe Rolle spielen, wie das OH der gewöhnlichen Phenols, Sulfongruppen u. s. w., Verbindungen von saurem oder vermöge ihrer stickstoffhältigen Atomgruppen von basischem Charakter. Sie bilden mit der Substanz der Wolle und Seide, die wie die meisten einweißartigen Körper sich sowohl wie eine schwache Säure, als auch wie eine schwache Base verhält, unlösliche salzartige Verbindungen. Dies ist der eigentliche Grund, warum die Schafwoll- und Seidenfaser diese Farbstoffe auch aus den verdünntesten Lösungen aufnehmen und festhalten. Weniger klar ist der Grund eines ähnlichen Verhaltens, das die Baumolle gegenüber bestimmten Farbstoffen, z. B. den Azofarbstoffen der Benzidingruppe zeigt. Es müßte denn sein, daß man der Cellulose gleichfalls den Charakter einer schwachsauren Verbindung zuerkennt, der unter bestimmten günstigen Umständen zur Geltung kommt. Dann ist aber nicht einzusehen, warum sie einen so ent-

*) Farbstoffbildner.

schieden basischen Farbstoff, wie es das Fuchsin ist, nicht festzuhalten vermag.

Die Zahl der Farbstoffe, welche Baumwolle nicht direct anfärben, ist beiweitem größer, als die sie tingirenden. Will man diese Farbstoffe dennoch auf der Pflanzenfaser fixiren, so muß man, wie man dies ja auch bei natürlichen Farbstoffen thut, dieselben beizen. Als Beizmittel für saure Farbstoffe dienen die essigsauren Salze des Bleies, Eisens der Ferriform, Chroms, Aluminiums, Zinns und Antimons, sämmtlich Körper, die mit den sauren Farbstoffen unlösliche Lacke geben. Von der Stärke, sowie von feinen Niederschlägen von kohlensaurem Kalk und Kieselsäure, die man auf der Faser niederschlägt, nimmt man an, daß sie den Farbstoff bloß mechanisch, durch Oberflächenanziehung festhalten. Das Imprägniren der Pflanzenfaser mit Eiweißlösung und nachfolgendes Gerinnenlassen derselben durch Erhitzen, das Animalisiren, macht sie sowohl zur Aufnahme von basischen als auch von sauren Farbstoffen fähig. Eine Beize, welche ausschließlich für basische Farbstoffe dient, ist das Tannin oder die Gerbsäure in Verbindung mit Metalloxyden, meist gerbsaures Antimon, welches auf der Faser niedergeschlagen wird, indem man sie mit der Gerbsäure und dann mit Brechweinstein oder Kaliumantimonoxalat tränkt. Ist Baumwolle durch irgend einen Farbstoff, den sie auch ohne Beize festzuhalten vermag, angefärbt, so nimmt sie dann nachher auch andere Pigmente auf, zu denen sie an sich keine Verwandtschaft zeigt. Hier dient gewissermaßen der eine Farbstoff als Beize für den anderen.

Bei der nachfolgenden Besprechung der einzelnen Farbstoffe und der Classen, denen sie zugehören, ist als Grundlage für die Eintheilung zum Theile die chromophore Gruppe, zum Theile der Stammkohlenwasserstoff genommen, auf welchen die Verbindungen zurückgeführt werden können, oder es war dabei die Constitution der Farbstoffe, oder endlich, wo diese nicht sicher bekannt ist, das bloße gleichartige Verhalten oder die gleichartige Darstellung maßgebend.

1. Nitrofarbstoffe. Der häufigst angewandte Farbstoff aus dieser Classe ist die Pikrinsäure. Sie wurde 1859 zum erstenmale von Guignon technisch durch Einwirkung von Salpetersäure auf rohe Carbolsäure gewonnen. Sie ist Benzol, in welchem vier Wasserstoffe durch Hydroxyl und drei Nitrogruppen in den Stellungen 1, 2, 4, 6*) ersetzt sind. Sie wird jetzt gewöhnlich durch Eingießen einer Auflösung von Phenol in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure in concentrirte Salpetersäure und Erwärmen der Mischung gewonnen. Hierbei bildet sich zuerst Phenolsulfonsäure (a), aus welcher durch die Salpetersäure die Sulfogruppe verdrängt und gegen NO_2 ersetzt wird (b), worauf dann zwei weitere Nitrogruppen für Wasserstoff eintreten (c):

---

*) Siehe Seite 496.

$$a)\ C_6H_5OH + H_2SO_4 = C_6H_4<^{SO_3H}_{OH} + H_2O.$$

Phenolsulfonsäure.

$$b)\ C_6H_4<^{SO_3H}_{OH} + HONO_2 = C_6H_4<^{NO_2}_{OH} + H_2SO_4.$$

Mononitrophenol.

$$c)\ C_6H_4NO_2OH + 2\,HNO_3 = C_6H_2(NO_2)_3OH + 2\,H_2O.$$

Die Pikrinsäure scheidet sich in Form citronengelber, platter Nadeln ab, ist in kaltem Wasser wenig, leicht im heißen, sowie in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Sie schmeckt intensiv bitter*) und ist ganz ausgesprochen giftig. Die dient, obwohl jetzt weniger wie früher, zum Färben von Seide und Wolle. Bei ihrem Gebrauche darf nicht außer Acht gelassen werden, daß sowohl sie selbst, als auch ihre Salze explosiv sind. Die aus der Pikrinsäure durch Kochen mit Cyankaliumlösung in Form des Kaliumsalzes gewonnene Isopurpursäure, deren Constitution noch nicht erforscht ist, wurde früher zur Erzeugung brauner Farbentöne verwendet, ist aber bereits seit einiger Zeit außer Gebrauch gekommen, ebenso wie die braunroth färbende Pikraminsäure, $C_6H_2NH_2(NO_2)_2OH$, in welcher eine der drei Nitrogruppen durch die reducirende Wirkung alkalischer Traubenzuckerlösung in NH_2 umgewandelt erscheint.

In ähnlicher Weise wie die Nitrophenole vom gewöhnlichen Phenol, leiten sich von seinen Homologen, dem o- und p-Cresol je ein Dinitrocresol und vom Metacresol ein trinitrirtes Derivat ab, die technische Verwendung finden. Cresol ist Methylhydroxylbenzol, $C_6H_4<^{CH_3}_{OH}$. Um seine Nitroproducte darzustellen, ist es nicht nothwendig, dieses Phenol selbst zu isoliren, es genügt, Diazotoluolchlorid, $C_6H_4<^{CH_3}_{N=N-Cl}$, wie man es durch Einwirkung von salpetrigsaurem Natrium auf Toluidinchlorhydrat gewinnt (a), mit Salpetersäure zu kochen, wobei sich unter Stickstoffentwicklung Cresol und aus diesem Dinitrocresol bildet (b und c):

$$a)\ C_6H_4<^{CH_3}_{NH_2HCl} + NaNO_2 + HCl = C_6H_4<^{CH_3}_{N=N-Cl} +$$

Salzsaures Toluidin — Diazotoluolchlorid

$$+ NaCl + 2\,H_2O.$$

$$b)\ C_6H_4<^{CH_3}_{N=N-Cl} + H_2O = C_6H_4<^{CH_3}_{OH} + N_2 + HCl.$$

$$c)\ C_6H_4<^{CH_3}_{OH} + 2\,HNO_3 = C_6H_2(NO_2)_2<^{CH_3}_{OH} + 2H_2O.$$

Je nachdem das Toluidin, von dem man ausgegangen ist, der o-, m- oder p-Reihe angehört, gelangt man auch zu Nitroproducten dieser drei Reihen.

*) Daher auch ihr Name: pikros, griechisch = bitter.

Das Toluidin gewinnt man durch Reduction von Nitrotoluol vermittelst Eisen- und Essigsäure in derselben Weise wie das Anilin, $C_6 H_5 NH_2$, aus dem Nitrobenzol. Uebrigens sind alle drei Cresole im Steinkohlentheer enthalten und liefern zusammen nitrirt das Gemenge zweier gelber Dinitrocresole der Ortho-Reihe und ein orangefarbiges Dinitroproduct der Para-Reihe. Dieses Gemenge kommt als Victoriaorange oder Safransurrogat in Form von Salzen in den Handel. Dieser Farbstoff ist ein ziemlich heftiges Gift. Offenbar aus Unkenntniß dieses Umstandes wurde er früher oft zum Färben der Butter verwendet. Ihn zum Orangefärben von Seide und Wolle zu gebrauchen, ist theils aus hygienischen Gründen, theils darum nicht räthlich, weil die Farbe allmählich verblaßt.

Das unter dem Namen Aurantia bekannte Orange ist Hexanitrodiphenylamin, $NH{<}^{C_6 H_2 (NO_2)_3}_{C_6 H_2 (NO_2)_3}$, in Form des Kalium- und Ammoniumsalzes. Die sauren Eigenschaften verdankt diese Verbindung dem in der NH-Gruppe vorhandenen Wasserstoffatome bei gleichzeitiger Anwesenheit der sechs Nitrogruppen. Die Muttersubstanz des Farbstoffes, das Diphenylamin $NH{<}^{C_6 H_5}_{C_6 H_5}$, besitzt keinen sauren, sondern schwach basischen Charakter. Es entsteht durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit freiem Anilin auf 240° (a) oder durch Erhitzen von Phenol mit Anilin und Chlorzink, wobei letzteres als wasserentziehendes Mittel dient (b):

$$a)\ C_6 H_5 NH_2 HCl + NH_2 C_6 H_5 = C_6 H_5 - NH - C_6 H_5 + NH_4 Cl.$$

$$b)\ C_6 H_5 NH_2 + (HO) C_6 H_5 = C_6 H_5 - NH - C_6 H_5 + H_2 O.$$

Wie alle übrigen Nitrofarbstoffe färbt Aurantia nur Seide und Wolle direct, nicht aber Baumwolle.

Als Martinsgelb oder Manchestergelb geht das Kalksalz des Dinitronaphthols. Das Dinitronaphthol, $C_{10} H_5 (NO_2)_2 OH$, wird entweder in derselben Weise wie Pikrinsäure aus Phenol durch die Monosulfonsäure des α-Naphthols hindurch gewonnen oder ähnlich wie die Dinitrocresole durch Umwandlung von α-Naphthylamin in die entsprechende Diazoverbindung und Erwärmen der letzteren mit Salpetersäure.

Das α-Naphthol wird durch Schmelzen von α-Naphthalinsulfonsäure mit Kali, und diese durch Erwärmen von Naphthalin mit Vitriolöl auf höchstens 80° und Eingießen in Wasser, Abfiltriren vom unveränderten Naphthalin und Umkrystallisiren des durch Abdampfen gewonnenen Gemenges der α- und β-Sulfonsäure aus heißem Alkohol dargestellt. Die β-Verbindung ist in Alkohol unlöslich, die α-Verbindung löslich.

Das α-Naphthylamin wird durch Reduction des α-Nitronaphthalin mit Eisenfeile und Essigsäure erhalten und durch Destillation gereinigt. Das isomere β-Naphthylamin wird gewonnen, indem man Naphthylamin vorerst bromirt, wodurch α-Bromnaphthalin entsteht und dieses dann nitrirt, wobei die Nitrogruppe an die β-Stelle tritt, und schließlich das α-Brom-,

β-Nitronaphthalin mit Zinn- und Salzsäure reducirt. Hierbei wird nicht bloß die NO_2 Gruppe in Amid umgewandelt, sondern auch das Brom durch Wasserstoff ersetzt.

Das Naphtholgelb S, oder Säuregelb S des Handels, besteht aus dem Kaliumsalze einer Dinitro-α-Naphtholsulfonsäure, welche aus α-Naphtholtrisulfonsäure durch Erhitzen mit Salpetersäure gewonnen wird. Die genannte Trisulfonsäure erhält man durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure mit 30% SO_3 auf α-Naphthol.

Das zum Drucken von Papier verwendete Palatinorange ist Tetranitrodioxydiphenyl, $(NO_2)_2(OH)C_6H_2 - C_6H_2(OH)(NO_2)_2$. Es wird durch Diazotiren von Benzidin, $NH_2C_6H_4 - C_6H_4NH_2$ (Diamidodiphenil), und Erwärmen der Diazoverbindung mit Salpetersäure gewonnen. Da das Benzidin zur Darstellung einiger wichtiger Azofarbstoffe, welche Baumwolle direct anfärben, verwendet wird, soll seine Gewinnngsweise hier kurz beschrieben werden.

Man erhält es infolge einer Atomverschiebung innerhalb des Molecüls aus dem isomeren Hydrazobenzol beim Kochen dieser Verbindung mit Säuren.

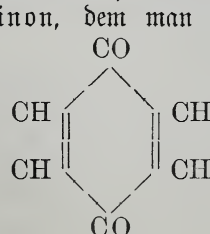
$$\underset{\text{Hydrazobenzol}}{C_6H_5NH - NHC_6H_5} = \underset{\text{Benzidin}}{NH_2C_6H_4 - C_6H_4NH_2}.$$

Das Hydrazobenzol entsteht durch Reduction des Azobenzols, $C_6H_5 - N = N - C_6H_5$, vermittelst Zinkstaub und Natronlauge. Das Azobenzol wird aus Nitrobenzol gebildet, wenn man seine alkoholische Lösung mit etwas Natronlauge und Zinkstaub versetzt:

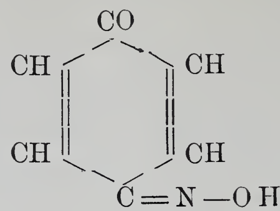
$$2\,C_6H_5NO_2 + 4\,H_2 = C_5H_5N = NC_6H_5 + 4\,H_2O.$$

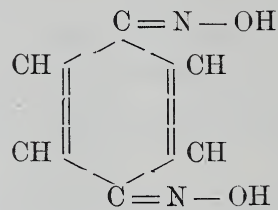
Wendet man mehr Zinkstaub und Natronlauge an, als dieser Gleichung entspricht, so erhält man durch weitergehende Reduction des Azobenzols direct Hydrazobenzol.

2. Nitrosofarbstoffe. Unter Nitrosoverbindungen versteht man solche, welche bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf ihre Muttersubstanzen durch Eintritt der einwertigen Nitrosogruppe, NO, für Wasserstoff entstehen. Es hat sich indes vor einigen Jahren herausgestellt, daß, im Gegensatze zu den secundären aromatischen Stickstoffbasen, worunter man Körper vom Typus R — NHR' versteht, die Phenole meist keine wahren Nitrosoverbindungen liefern, wie man ursprünglich glaubte, sondern sogenannte Isonitrosoderivate, die von den Chinonen abzuleiten sind. Das einfachste Chinon ist das Benzochinon, dem man jetzt allgemein die Structur



zuschreibt. Läßt man auf dieses Hydroxylamin H_2NOH einwirken, so bildet sich sehr leicht, je nach der Menge des Reagens das sogenannte

Chinonmonoxim  oder

Chinondioxim  und Wasser.

Beides sind Isonitroseverbindungen und die erste identisch mit dem Einwirkungsproducte der salpetrigen Säure auf das gewöhnliche Phenol. Vielleicht hat die salpetrige Säure das Phenol, C_6H_6O, zu Chinon oxydirt und ist dabei selbst in Hydroxylamin übergegangen, worauf dann dieses mit dem ersteren ganz normal Chinonmonoxim bildet. Demselben Typus gehören vielleicht die Nitrosoderivate der mehratomigen Phenole, ferner des β-Naphthols an. Von diesen Körpern wird das Dinitrosoresorcin, $C_6H_2(OH)_2(NO)_2$, welches in Teigform in den Handel kommt, als grüner, lichtechter Farbstoff verwendet. Um damit zu färben, muß das Zeug mit Eisensalzen gebeizt werden. Es bildet ein braunes, nur in heißem Wasser und auch in diesem nur schwierig lösliches Pulver. Das α-Mononitroso-β-Naphthol, $C_{10}H_6O(NOH)$, gibt mit Eisenbeize Olivgrün; ein schönes Grün liefert gleichfalls mit Hilfe von Eisenbeize die Mononitroso-β-Naphtholmonosulfonsäure.

3. Farbstoffe der Rosanilingruppe. Hierher gehören die seit Mitte der fünfziger Jahre bekannten, aus dem Anilin und seinen Homologen darstellbaren Körper, von denen man jetzt weiß, daß sie sämmtlich, gerade so wie die Farbstoffe der Malachitgrün- und Auringruppe, Abkömmlinge des Triphenylmethans $HC\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$ sind.

Der am längsten bekannte dieser Farbstoffe ist das Fuchsin. Es scheint 1855 zum erstenmale als Nebenproduct der Einwirkung von Dichloräthylen und Anilin vnn Nathansohn beobachtet worden zu sein und drei Jahre später von A. W. Hofmann bei Wechselwirkung von Kohlenstofftetrachlorid und Anilin. 1859 wurde es von Verguin, dem damaligen

Chemiker der Firma Renard in Lyon, durch Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Anilin gewonnen, der das rothfärbende Reactionsproduct mit dem noch heute üblichen Namen belegte. Von Verguin und Renard wurde auch sofort die Fabrikation des Farbstoffes, dessen technische Bedeutung sie erkannten, in Angriff genommen. Das Zinntetrachlorid wirkte bei dieser Art der Darstellung als Oxydationsmittel. Später wurde an Stelle desselben mit Vortheil Arsensäure verwendet, wodurch das Fuchsin in den Ruf der Giftigkeit gelangt ist. In neuerer Zeit hat man*) mit Erfolg die Arsensäure durch Nitrobenzol zu ersetzen versucht.

Die Oxydation des käuflichen Anilins zu Fuchsin wäre Verguin und seinen Nachfolgern nicht gelungen, wenn dieses nicht ein Gemenge von $C_6H_5NH_2$ und $C_6H_4CH_3NH_2$ wäre.

Schon infolge der Untersuchungen von Hofmann aus dem Jahre 1872 wurde die Zusammensetzung jener Base, deren salzsaures Salz das Fuchsin des Handels bildet, durch die Formel $C_{20}H_{21}N_3O$ ausgedrückt. Es ist klar, daß ein solcher Körper durch eine einfache Oxydation von reinem Anilin nicht entstehen kann, da aus drei Molecülen desselben ein Körper mit C_{18} oder aus vieren eine Verbindung mit C_{24} gebildet werden müßte. Die Constitution der Fuchsinbase blieb lange Zeit räthselhaft, bis E. und O. Fischer nachwiesen, daß die Substanz dreimal die Gruppe NH_2 enthält und durch Diazotirung und Kochen des Diazoproductes mit Alkohol in einem Kohlenwasserstoff der Formel $C_{20}H_{18}$, der später als Tolyldiphenylmethan erkannt wurde, übergeht. Auf Grund dieser Entdeckung, sowie der Darstellung eines homologen Farbstoffes mit ganz ähnlichen Eigenschaften und der Formel $C_{19}H_{19}N_3O$ aus Triphenylmethan, wurde als Ausdruck für die Constitution der Fuchsinbase die Formel

$$HO - C \begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_3(CH_3).NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{cases}$$

festgestellt, nachdem schon früher diese homologe Farbbase, das Pararosanilin, von den beiden Fischer in Triphenylmethan übergeführt worden war. Die nachfolgenden Reactionsgleichungen veranschaulichen die einzelnen Phasen dieser denkwürdigen Untersuchung. Sie illustriren gleichzeitig an einem einzelnen, technisch interessanten Falle, die Methode, welcher sich die organische Chemie bedient, um die Constitution complicirt zusammengesetzter Verbindungen durch Zurückführung auf einfachere einerseits, durch Aufbau aus diesen anderseits, festzustellen:

$$\underset{\text{Triphenylmethan}}{H-C \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}} + 3\,HNO_3 = \underset{\text{Trinitrotriphenylmethan}}{H-C \begin{cases} C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4NO_2 \end{cases}} + 3\,H_2O$$

*) im Coupier'schen Verfahren.

$$\begin{array}{l} \diagup C_6H_4NO_2 \\ C - C_6H_4NO_2 \\ | \diagdown C_6H_4NO_2 \\ H \end{array} + 9\,H_2 = \begin{array}{l} \diagup C_6H_4NH_2 \\ C - C_6H_4NH_2 \\ | \diagdown C_6H_4NH_2 \\ H \end{array} + 6\,H_2O$$

Triamidotriphenylmethan oder Leukopararosanilin

$$\begin{array}{l} \diagup C_6H_4NH_2 \\ C - C_6H_4NH_2 \\ | \diagdown C_6H_4NH_2 \\ H \end{array} + O = \begin{array}{l} \diagup C_6H_4NH_2 \\ C - C_6H_4NH_2 \\ | \diagdown C_6H_4NH_2 \\ HO \end{array}$$

Pararosanilin

$$\begin{array}{l} \diagup C_6H_4NH_2 \\ C - C_6H_4NH_2 \\ | \diagdown C_6H_4NH_2 \\ H \end{array} + 3\,HNO_2 = \begin{array}{l} \diagup C_6H_4 - N = N - OH \\ C - C_6H_4 - N = N - OH \\ | \diagdown C_6H_4 - N = N - OH \\ H \end{array}$$

Leukopararosanilin erhalten aus Pararosanilin durch nascirenden Wasserstoff

Tridiazoleukopararosanilin

$$\begin{array}{l} \diagup C_6H_4 - N = N - OH \\ C - C_6H_4 - N = N - OH \\ | \diagdown C_6H_4 - N = N - OH \\ H \end{array} + 3\,C_2H_6O = \begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ C - C_6H_5 \\ | \diagdown C_5H_5 \\ H \end{array} + 3\,N_2 +$$

mit Alkohol gekocht

$$+ 3\,H_2O + 3\,C_2H_4O$$

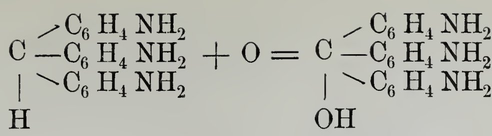
Aldehyd.

Nehmen wir die Fischer'sche Formel als richtigen Ausdruck für die Constitution des Pararosanilins an, betrachten wir dieses als Methylalkohol (Carbinol), in welchem die drei an Kohlenstoff gebundenen Wasserstaffatome durch drei Amidophenylgruppen, $-C_6H_4NH_2$, ersetzt sind oder, was dasselbe ist, als Triamidotriphenylcarbinol, so wird uns seine Bildungsweise aus toluidinhältigem Anilin erklärlich.

$$\begin{array}{l} \diagup H \\ C - H \\ | \diagdown C_6H_4NH_2 \\ H \end{array} \begin{array}{l} + O + H\;C_6H_4NH_2 \\ + O + H\;C_6H_4NH_2 \\ \\ \\ \end{array} = \begin{array}{l} \diagup C_6H_4NH_2 \\ C - C_6H_4NH_2 \\ | \diagdown C_6H_4NH_2 \\ H \end{array}$$

Toluidin — 2 Mol. Anilin — Leukopararosanilin

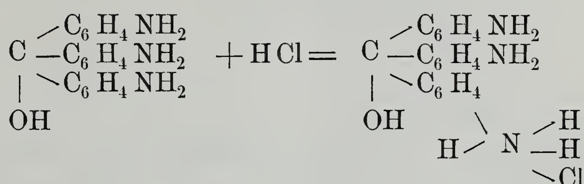
$$+ 2\,H_2O$$

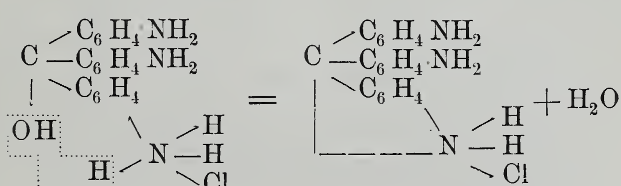


Pararosanilin.

Jenes Anilin des Handels, das sogenannte Rothöl, das zur Fuchsinfabrikation verwendet wird, enthält nicht genau zwei Molecüle Anilin auf ein Molecül Toluidin, sondern von letzterem relativ mehr. Die Folge davon ist, daß sich nicht ausschließlich Pararosanilin, $C_{19} H_{19} N_3 O$, sondern in überwiegender Menge sein homologes, das Triamidodiphenyltolylcarbinol, $C_{20} H_{21} N_3 O$, bildet.

Das käufliche Fuchsin stellt ein Gemenge, nicht etwa der freien Farbbasen, sondern eigenthümlicher Salze derselben dar, die aus ihnen beim Zusammenbringen beispielsweise mit Salzsäure durch Addition von HCl unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser entstehen. Die Bildung des dem Pararosanilin entsprechenden salzsauren Salzes veranschaulichen die nachfolgenden Gleichungen.





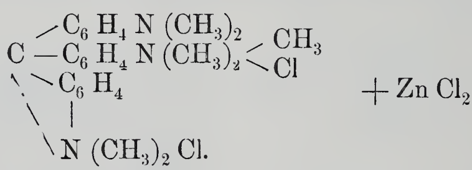
Parafuchsin.

Das Rosanilin vermag entsprechend seinen drei Ammoniakresten beim Zusammentreffen mit concentrirteren Säuren drei Säuremolecüle zu addiren. Die Färbung derselben ist aber nicht wie beim Fuchsin roth, sondern blau und braun, je nachdem das zwei- oder dreisäurige Salz entstanden ist. Diese mehrsäurigen Salze werden indes durch Wasser, unter Wiederherstellung der rothen Farbe in die freien Säuren und in die einsäurigen Verbindungen zerlegt.

Aus dem Rosanilin kann man durch Substitution der Amidowasserstoffe durch Alkoholradicale, gewöhnlich Methyl oder Phenyl, zu Farbstoffen gelangen, deren Nuance sich dem Blau um so mehr nähert, je mehr Alkyle eingeführt wurden. So ist das salzsaure Salz des Hexamethylros-

anilins, welches an Stelle der 3 NH_2, dreimal die Gruppe $N(CH_3)_2$ enthält, fast reinblau, während das Trimethylrosanilin, welches dreimal die Gruppe $NHCH_3$ aufweist, violett ist. Diese Verbindungen entstehen aus dem Rosanilin durch Einwirkung von Chlormethyl in der Hitze bei Gegenwart von so viel freiem Alkali, als zur Bindung der entstehenden Chlorwasserstoffsäure nothwendig ist. Um diesen Proceß zu verstehen, genügt es, das Verhalten einer der Amidgruppen gegen Jodmethyl zu kennen. Die Processe $— NH_2 + CH_3Cl = — NHCH_3 + HCl$ und $— NHCH_3 + CH_3Cl = — N(CH_3)_2 + HCl$, wiederholen sich an jedem Rosanilinmolecül so oft mal, als Amidgruppen vorhanden sind. Das jodwasserstoffsaure Salz des Triäthylrosanilins war vor nicht langer Zeit unter dem Namen Hoffmann's Violett ein vielbegehrter Farbstoff.

Wir brauchen mit dem Hexamethylrosanilin nur eine kleine Veränderung vorzunehmen, nämlich Chlormethyl zu addiren, und es ändert chamäleonartig seine Farbe von Blau in prachtvolles Grün, dessen Chlorzink-Doppelsalz das Methylgrün des Handels bildet. Seine Formel ist:



Ein anderes, direct aus Rosanilin entstehendes, aber bereits seit langer Zeit verlassenes Grün, ist das Aldehydgrün, dessen Constitution nicht bekannt ist. Es wurde erhalten, indem man Rosanilin mit Aldehyd und Schwefelsäure in geschlossenen, großen Druck ertragenden Gefäßen, Autoclaven, die man für derartige Operationen immer verwendet, erhitzte, bis die Schmelze violett wurde, worauf man sie in eine verdünnte Lösung von Natriumthiosulfat eingoß. Der Farbstoff wurde aus der grünen Flüssigkeit durch Zusatz von $ZnCl_2$ als Chlorzink-Doppelsalz gefällt, welches in Teigform in den Handel kam. Das »Spiritusblau« oder Bleu soluble al Alcool ist Triphenylpararosanilin-Chlorhydrat. Es wird durch Erhitzen von Pararosanilin mit freiem Anilin unter Abspaltung von Ammoniak in Form der freien Base gewonnen. Die Reaction $— NH_2 + H_2NC_6H_5 = — NHC_6H_5 + NH_3$ vollzieht sich an je einem Pararosanilinmolecül dreimal. Das durch Umwandlung der so dargestellten Base in salzsaures Salz gewonnene Pigment ist ein schönes, grünstichiges Blau, das dazu verwendete fast chemisch reine Anilin wird als Anilin für Blau oder Blauöl bezeichnet.

Methylirte Rosaniline bilden sich noch auf mannigfache andere Art. Hier können nur die wichtigsten dieser Methoden berücksichtigt werden. So erhält man durch Einwirkung von Phosgen (Kohlenoxychlorid) $COCl_2$, auf Dimethylanilin, $C_6H_5N(CH_3)_2$, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein Tetramethyldiamidodiphenylketon:

$$CO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} + \begin{matrix}H\,C_6\,H_4\,N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\\ H\,C_6\,H_4\,N\begin{matrix}CH_1\\CH_3\end{matrix}\end{matrix} = O=C\begin{matrix}\diagup C_6\,H_4\,N(CH_3)_2\\ \diagdown C_6\,H_4\,N(CH_3)_2.\end{matrix} + \begin{matrix}H\,Cl\\H\,Cl\end{matrix}$$

Das Keton verbindet sich mit einem Molecül Dimethylanilin zu Hexamethylpararosanilin:

$$O=C\begin{matrix}\diagup C_6H_4\,N(CH_3)_2\\ \diagdown C_6\,H_4\,N(CH_3)_2\end{matrix} + H - C_6\,H_4\,N(CH_3)_2 = HOC\begin{matrix}\diagup C_6\,H_4\,N(CH_3)_2\\ - C_6\,H_4\,N(CH_3)_2\\ \diagdown C_6\,H_4\,N(CH_3)_2\end{matrix}$$

Läßt man auf das Keton an Stelle von Dimethylanilin, Phenyl-α-Naphthylamin, $C_{10}\,H_7\,NHC_6\,H_5$, einwirken, so erhält man eine Base, deren Chlorzink-Doppelsalz als Victoriablau geht. Es ist leicht löslich in Wasser und färbt mit Tannin gebeizte Baumwolle waschecht. Durch Erhitzen des oben genannten Ketons mit Ammoniak und einem wasserentziehenden Mittel erhält man einen ungefärbten basischen Körper, dessen Chlorhydrat als Auramin einen schönen gelben Farbstoff liefert. Man vermuthet dafür die Constitution:

$$C\begin{matrix}\diagup C_6\,H_4\,N(CH_3)_2\\ = NH\\ \diagdown C_6\,H_4\,N(CH_3)_2.\end{matrix}$$

Mit Tannin gebeizte Baumwolle wird dadurch echt gefärbt.

Die Zahl der Farbstoffe, welche sämmtlich als Abkömmlinge des Triamidotriphenylcarbinols betrachtet werden können, sei es, daß die Amidwasserstoffe desselben oder Wasserstoffe des eigentlichen Benzolkernes durch verschiedene Gruppen mehr oder weniger vollständig ersetzt sind, sei es, daß außer diesen Substitutionen noch Additionen von Alkylchlorid stattgefunden haben, ist eine ungemein große. Nur eine Classe dieser Körper soll hier besonders hervorgehoben werden. Es sind dies Rosanilinabkömmlinge, welche an Stelle von Wasserstoff der $C_6\,H_4$-Gruppen, $SO_3\,H$ enthalten. Sie werden dadurch zu Säuren, ohne deshalb ihren basischen Charakter aufzugeben. Ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich, auch wenn die ursprüngliche Farbstoffbase sich darin nicht löst. So enthält man durch Erhitzen von Fuchsin mit rauchender Schwefelsäure eine Rosanilin-Di- oder Trisulfonsäure, das Säurefuchsin oder Fuchsin S des Handels, welches sich im Gegensatze zum gewöhnlichen Fuchsin mit anderen sauren Farbstoffen, z. B. Indigcarmin combiniren läßt. In ähnlicher Weise gewinnt man aus Spiritusblau vermittelst concentrirter Schwefelsäure, eine Monosulfonsäure, deren Natriumsalz das Alkaliblau ist. Es ist im reinen Zustande farblos und löst sich kaum gefärbt im Wasser auf; erst beim Ansäuern tritt die rein blaue Farbe hervor. Das Wasserblau oder Baumwollenblau besteht aus der Di- und Trisulfonsäure des Spiritusblau.

In ähnlicher Weise wie von Triamidotriphenylmethan leitet sich eine Reihe von Farbstoffen vom Diamido-Triphenylmethan ab. Der wichtigste

derselben und charakteristisch für die ganze Classe ist das Malachitgrün. Es wird in Form der Leukobase erhalten, wenn man Benzaldehyd oder Bittermandelöl, C_6H_5CHO, mit Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink (als wasserentziehenden Mittels) erhitzt:

$$C_6H_5CHO + 2\,HC_6H_4N(CH_3)_2 = C \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ H \end{cases} + H_2O$$

Leukobase des Malachitgrüns.

Die Leukobase liefert in ähnlicher Weise wie Leukopararosanilin das entsprechende Carbinol, dessen salzsaures Salz als Chlorzink-Doppelsalz unter dem Namen Malachitgrün viel verwendet wird. Der Benzaldehyd läßt sich durch das billigere Benzoltrichlorid, $C_6H_5CCl_3$, ersetzen, welches sofort das Chlorhydrat der Malachitgrünbase bildet. Geht man statt vom Dimethyl- von Diäthylanilin aus, so erhält man den entsprechenden diäthylirten Farbstoff, der unter der Marke »Solidgrün J., Brillantgrün und Neuvictoriagrün« geht. Statt des Benzaldehyds oder des Benzotrichlorids wird zur Fabrikation des »Indigoersatz« und »Neuvictoriagrün extra« Dichlorbenzaldehyd, $C_6H_3Cl_2CHO$, beziehungsweise $C_6H_3Cl_2CCl_3$, in Combination mit Dimethyl- oder Diäthylanilin angewendet.

Das Säurelichtgrün oder Lichtgrün S, das auch bei künstlicher Beleuchtung in unveränderter Nuance erscheint, wird durch Wasserentziehung aus Benzaldehyd und Benzylmethylanilin, $C_6C_5N \begin{cases} CH_2C_6H_5 \\ CH_3 \end{cases}$, und Sulfonirung des aus dem Einwirkungsproducte durch Oxydation gewonnenen Carbinols dargestellt. Es enthält zwei Sulfongruppen an Stelle je eines Wasserstoffes in den Benzolkernen der beiden Benzylreste, $C_6H_5CH_2$ —, die in dem Molecül der Verbindung enthalten sind.

Nachdem wir so den Zusammenhang und die Constitution der wichtigsten Farbstoffe der Rosanilin- und Malachitgrün-Gruppe dargelegt, soll, da ein detaillirtes Eingehen auf die technische Darstellung all dieser Verbindungen zu weit führen würde, die Gewinnung des Fuchsins gewissermaßen als typisches Beispiel kurz beschrieben werden.

Das sogenannte Anilin für Roth des Handels, ein Gemenge von Paratoluidin, Anilin und Orthotoluidin wesentlich im Verhältnisse ihrer Moleculargewichte, jedoch mit einem geringen Ueberschusse der beiden ersten Verbindungen, wird in einer mit Rührwerk versehenen Destillirblase mit syrupdicker Arsensäurelösung zehn Stunden auf 180° erhitzt. Während dabei, der Hauptsache nach ein Gemenge von Pararosanilin und Rosanilin in Verbindung mit der durch Reduction der Arsensäure gebildeten arsenigen Säure entsteht, bilden sich nebenher auch noch andere Farbstoffe, die vom Fuchsin durch ihre Unlöslichkeit im Wasser geschieden werden können, das Manveïn und Violanilin, welche bis nun

weniger genau studirt sind als das Fuchsin selbst. Die rohe Schmelze wird in heißem Wasser gelöst, durch Zusatz von Kalk die freie Arsensäure und etwa noch vorhandene arsenige Säure in ihre unlösliche Calciumverbindung übergeführt und filtrirt. Das Filtrat wird mit Kochsalz versetzt und hierdurch die Ausscheidung von krystallisirtem Fuchsin bewirkt, da dieses wie die meisten Theerfarbstoffe in Salzlösungen weniger löslich ist wie in Wasser. Indem man den ausgeschiedenen Farbstoff nochmals löst und »aussalzt«, wird er gereinigt.

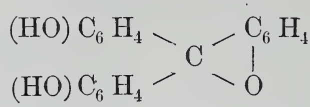
Das reinste Fuchsin geht unter dem Namen Rubin, Diamant- und Brillantfuchsin. Aus den Mutterlaugen derselben gewinnt man durch weiteren Zusatz von Kochsalz weniger gute Sorten, die als Fuchsin D, R, G in den Verkehr gelangen. Die allerletzten Antheile sind rothbraun gefärbt. Sie werden durch Erhitzen mit Schwefelsäure sulfonirt und bilden das Grenat S und Marron des Handels. Endlich entsteht auch ein nicht aussalzbarer gelber Farbstoff, der einer anderen Gruppe angehört, da er sich von der Base Chinolin, $C_9 H_7 N$, ableitet. Es ist dies das Chrysanilin, welches im freien Zustande auf Zusatz von Soda herausfällt und, in Form seines schwer löslichen salpetersauren Salzes, durch Umkrystallisiren gereinigt, in den Handel kommt. Es führt in diesem Zustande den Namen Phosphin.

Bei der dargelegten Darstellungsweise des Fuchsins hängt es ganz von der Sorgfalt ab, mit welcher bei der Reinigung vorgegangen wird, ob das Endproduct arsenhältig ist oder nicht. Es ist daher begreiflich, daß das Fuchsin, welches thatsächlich oft mit dieser giftigen Verunreinigung behaftet in den Handel gelangt ist, vom hygienischen Standpunkte aus nur mit Mißtrauen betrachtet werden konnte. Die Verbote, welche in den meisten Staaten die Anwendung des Fuchsins zum Färben von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie von Gebrauchsartikeln, deren Vergiftung unter Umständen zu Unglücksfällen führen kann, hindern, sind daher durchaus nicht ungerechtfertigt, wenn auch festgestellt ist, daß das reine, von Arsenverbindungen freie Fuchsin vollkommen unschädlich ist. Es war daher im Interesse des consumirenden Publicums sowohl wie auch der Fabrikanten gelegen, die Anwendung der Arsensäure zu eliminiren und ein weniger bedenkliches Oxydationsmittel zur Darstellung des Fuchsins anzuwenden, um so mehr, als die Wegschaffung der sich anhäufenden arsenhältigen Rückstände und Abfälle nicht geringe Verlegenheiten und Kosten bereitete. Es hat sich daher allmählich das zuerst von Coupier angewendete Verfahren, welches als Oxydationsmittel an Stelle des Arsensäure das Nitrobenzol benützt, trotzdem es mit einer geringeren Ausbeute arbeitet, immehr mehr und mehr Eingang verschafft.

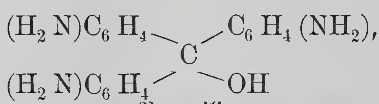
So prächtig auch die durch Fuchsin und die anderen Farbstoffe seiner Gruppe erzeugten Farben sind, so wenig befriedigen sie in Bezug auf Wasch- und Lichtechtheit. Wo es auf diese Eigenschaften besonders ankommt, verwendet man andere Pigmente, an denen es bei dem heute sehr vorgeschrittenen Zustande der Tinctorialchemie durchaus nicht mangelt.

Wenn es sich darum handelt, Fuchsin in einem Nahrungsmittel nachzuweisen, so bereitet man, wenn nicht schon eine Lösung vorliegt, einen alkoholischen Auszug, welcher den Farbstoff aufnimmt, verdünnt soweit mit Wasser, daß sich Chloroform mit der Flüssigkeit nicht mischt, setzt Ammoniak bis zur alkalischen Reaction hinzu, wodurch freies Rosanilin entsteht, und schüttelt mit Chloroform. War Fuchsin vorhanden, so geht die freie, an sich nicht gefärbte Base in $CHCl_3$ über, und wenn man dieses von der übrigen Flüssigkeit scheidet, einige weiße Seidenfäden einlegt und eintrocknen läßt, so erscheint die Seide carmin- oder rosenroth gefärbt.

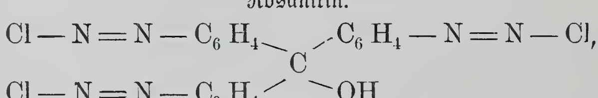
4. Die Farbstoffe der Auringruppe. Hierher gehört das Aurin oder die Pararosolsäure und ihre Homologen, welche im freien Zustande auch als gelbes Corallin, in Form des Ammoniumsalzes als rothes Corallin oder Päonin im Handel vorkommen, ferner Benzaurin, das Resorcinbenzeïn und das »Anthracenviolett«. Diese Farbstoffe haben indes keinen großen Anklang gefunden. Die Constitution des Aurins wird durch die Formel



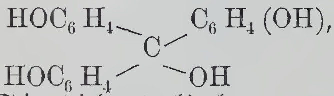
ausgedrückt. Technisch wird es durch Erhitzen von Phenol und Oxalsäure gewonnen. Für die angenommene Constitution beweisend ist seine Bildung aus Pararosanilin durch Diazotirung und Kochen des Diazoproductes mit Wasser, eine Reaction, deren drei Phasen durch die nachfolgenden Formeln illustrirt werden:



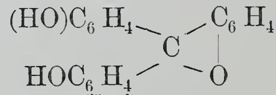
Rosanilin.



Tridiazotriphenylcarbinolchlorid.



Trioxytriphenylcarbinol.

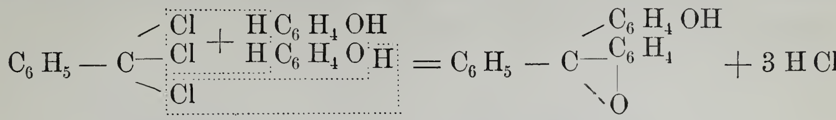


Aurin.

Durch Erhitzen mit Anilin werden die drei Hydroxyle durch die Reste NHC_6H_5 ersetzt, es entsteht Triphenylpararosanilin. Auch diese Reaction beweist die Richtigkeit der Ansicht, nach welcher das Aurin als Rosanilin anzusehen ist, in welchem die drei NH_2 Gruppen durch Hydroxyl und jenes NH in den Rosanilinsalzen, welches die dritte Phenylgruppe mit dem Kohlenstoff verbindet, durch O ersetzt ist.

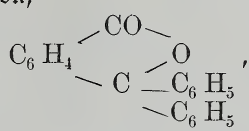
Das Benzaurin entsteht durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Phenol, das Resorcinbenzeïn in derselben Weise aus Resorcin und das

»Anthracenviolett« ebenso aus Pyrogallol. Es genügt, die Bildung des Benzaurins durch die entsprechende Gleichung zur Anschauung zu bringen:

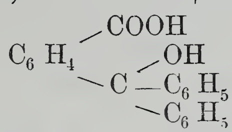


Benzotrichlorid Benzaurin.

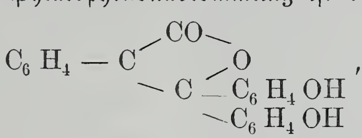
5. Phtalophenonfarbstoffe. Die hierher gehörigen Verbindungen leiten sich vom Phtalophenon,



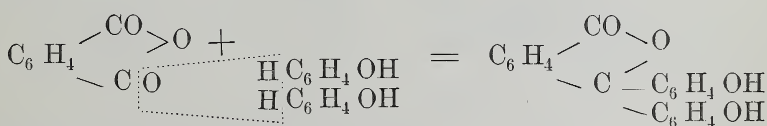
dem Anhydrid der Triphenylcarbinolcarbonsäure.



durch Substitution von Wasserstoffatomen der Phenylgruppen durch Hydroxyl oder andere Gruppen und Atome ab, theilweise auch dadurch, daß die hydroxylirten Abkömmlinge des Phtalophenons Anhydride bilden. Der am frühesten entdeckte Phtalophenonabkömmling ist das Phenolphtaleïn,



dessen nachstehend veranschaulichte Bildung aus Phtalsäureanhydrid und Phenol unter Mithilfe oder auch bei Abwesenheit eines wasserentziehenden Mittels typisch ist für die analoge Entstehung ähnlicher Verbindungen, die sich vom Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin und vielen anderen Phenolen ableiten:

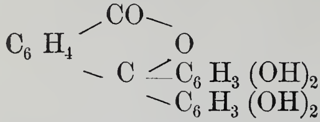


Phtalsäureanhydrid 2 Mol. Phenol.

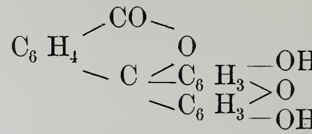
Das Phenolphtaleïn ist an sich ungefärbt. Bringt man es jedoch mit freiem Alkali zusammen, so bildet es intensiv roth gefärbte Metallverbindungen, deren Farbe schon an der Luft infolge ihrer Zerlegung durch das atmosphärische Kohlendioxyd verblaßt und auch durch andere Säuren zum Verschwinden gebracht wird.*)

*) Daher die Anwendung des Phenolphtaleïns als Indicator bei der Maßanalyse.

Der aus Resorcin und Phtalsäureanhydrid durch bloßes Zusammenschmelzen erhaltene Körper ist das Resorcinpthaleïn, welches durch Anhydrisirung leicht in Fluoresceïn übergeht,



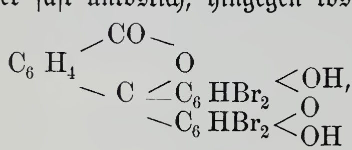
Resorcinphtaleïn



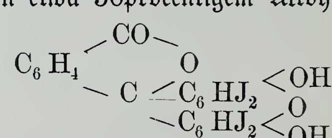
Fluoresceïn.

Letzteres ist ein brauner, in Wasser unlöslicher, krystallinischer Körper, dessen verdünnte alkalische Lösung im durchfallenden Lichte röthlichgelb, im auffallenden prachtvoll gelbgrün gefärbt ist, sogar noch dann, wenn eine Million Theile Wasser bloß zwei Theile Fluoresceïn enthalten. Es färbt Seide gelb mit prächtiger grüner Fluorescenz an, aber nur sehr unecht. Das ungeheure Färbevermögen des Fluorescins wurde unter anderem zum Nachweise des Zusammenhanges zwischen dem Rhein und der Donau benützt. Als zwischen Möhringen und Immendingen eine alkalische Lösung von 10 Kilogramm Fluorescin in die Donau versenkt wurden, zeigte das Wasser der Ach, die sich in den Bodensee, demnach in den Rhein ergießt, deutlich grüne Fluorescenz, welche 36 Stunden anhielt.

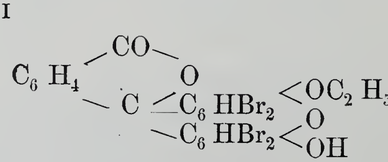
Das Fluoresceïn ist wichtig, nicht wegen seiner beschränkten Anwendung als gelber Farbstoff, sondern, weil es zur Darstellung einer ganzen Anzahl prächtig rother Farben dient, so des Eosins (I), das durch Einwirkung von Brom auf in Eisessig gelöstes Fluorescin entsteht, des Erythrosins oder Primerose soluble (II) des entsprechenden Jodsubstitutionsproductes des Fluorescins, des Monoäthyläthers des Eosins (III), welcher durch Einwirkung von Aethylbromid auf das K-Salz des Eosins entsteht. Es führt den Namen Primerose insoluble à l'eau und ist im Wasser fast unlöslich, hingegen löslich in etwa 50procentigem Alkohol:



I



II

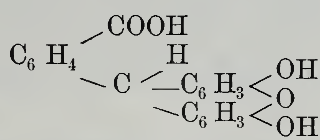


III

Durch Behandlung des Fluoresceïns mit verdünnter oder concentrirterer Salpetersäure erhält man zweifach oder vierfach nitrirte Fluoresceïne, deren Alkalisalze orangeroth färben. Das Dibromsubstitutionsproduct des Dinitrofluoresceïns führt als Natriumsalz den Namen Eosin-Scharlach, Sa-

frosin oder Lutetienne. Andere Eosinabarten entstehen aus dem Dichlor-fluoresceïn, welches seinerseits aus Dichlorphtalsäureanhydrid und Resorcin gebildet wird. So ist das Phloxin das Kaliumsalz des Dichlortetrabromfluoresceïns. Das Rosebengal ist das Salz des entsprechenden Tetrajodproductes.

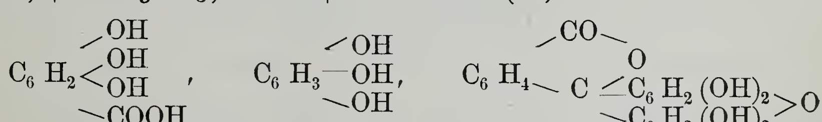
Die Erkennung der Farbstoffe der Eosingruppe, welche sämmtlich roth mit einem Stich entweder ins Gelbe oder ins Blaue sind, ist nicht schwer. Man extrahirt den zu prüfenden Stoff mit Alkohol, verdampft diesen, nimmt den Rückstand in Wasser auf, fügt zu einem Theil der Lösung Natriumamalgam hinzu und beobachtet, ob hierdurch eine farblose Flüssigkeit erhalten wird, die auf Zusatz eines Tropfens Kaliumpermanganatlösung grüne Fluorescenz annimmt. Ist dies der Fall, so liegt ein Eosinfarbstoff vor. Durch den mittelst des Natriumamalgams entwickelten Wasserstoff ist vorerst das Halogen des Eosins durch H ersetzt worden und dadurch Fluoresceïn entstanden, das jedoch rasch zu Fluorescin weiter reducirt wurde:



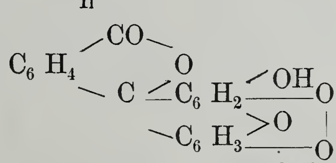
Fluorescin.

Fluorescin wird dann durch das Kaliumpermanganat in Fluoresceïn zurückverwandelt, dessen grüne Fluorescenz man eben beobachtet.

Ein violetter Farbstoff, der sich vom Phtolophenon ableitet, ist das Galleïn. Es wird durch Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit Gallussäure (I) gewonnen, welche hierbei sich unter Kohlendioxydverlust in Pyrogallol (II) umwandelt und als solches sich mit Phtalsäureanhydrid zu Pyrogallolphtaleïn condensirt. Aus dem Pyrogallolphtaleïn (III) entsteht durch freiwillige Oxydation erst das Galleïn (IV)



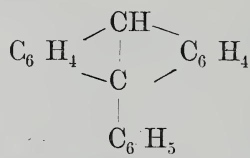
I II III



IV

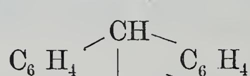
Das Galleïn ist braun, krystallinisch, in Wasser unlöslich, liefert jedoch mit Alkalien eine blauviolette Lösung. Mit Eisenbeize gibt es ein Schwarz oder

Grün, mit Thonerdebeizen ein Violett, welche zwar wasch- aber wenig lichtecht sind. Das Galleïn ist nur wichtig, weil es zur Darstellung des Cöruleïns dient. Dieser Körper kommt als blauschwarzes Pulver in den Handel und erzeugt mit Thonerde und Chrombeizen eine sehr echte dunkelgrüne Färbung. Es entsteht aus dem Galleïn durch Erhitzen mit der 20fachen Menge Schwefelsäure auf 200°. Auf die Constitution und Bildungsweise des Cöruleïns aus Galleïn kann hier nicht näher eingegangen werden, nur sei bemerkt, daß das Cöruleïn ein Abkömmling des Phenylanthracens

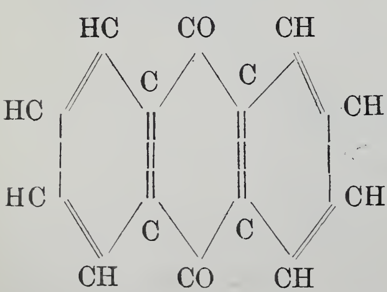


ist. Es bildet mit Natriumdisulfit eine Verbindung, welche beim Dämpfen in unlösliches Cöruleïn, schweflige Säure und neutrales Natriumsulfit zerfällt. Diese Bisulfitverbindung kommt als Cöruleïn S in den Handel, und ist wegen ihrer Löslichkeit in Wasser bequemer anzuwenden als das Cöruleïn selbst.

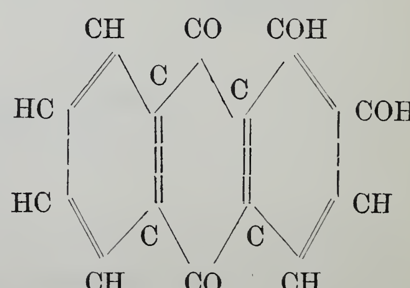
6. Anthracenfarbstoffe. Alle Farbstoffe dieser Gruppe sind als Abkömmlinge des Anthrachinons zu betrachten (II), welches seinerseits durch Oxydation des Anthracens (I) entsteht. Das bereits einmal als Bestandtheil der Krappwurzel erwähnte Alizarin ist ein Dioxyanthrachinon der Formel (III). Je nach der Stellung der Hydroxyle sind nicht weniger als zehn Dioxyanthrachinone möglich. Von diesen sind bis jetzt acht dargestellt worden, aber nur das Alizarin allein ist ein Farbstoff, während die anderen sieben zwar gefärbt sind, aber gebeizte Faser nicht anfärben.



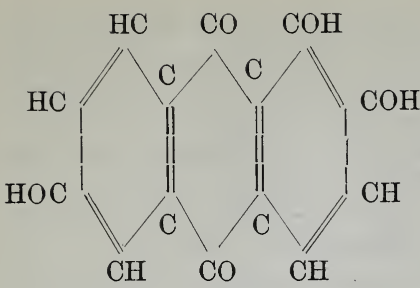
I



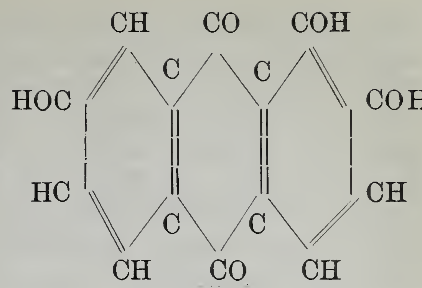
II



III



IV



V

Das Flavopurpurin enthält noch ein drittes Hydroxyl, dessen Stellung aus der Formel (IV) ersichtlich ist. Es erzeugt gelbere Nuancen als das Anthrapurpurin, ein Trioxyanthrachinon von der Formel (V) Während Flavo- und Anthrapurpurin, die man zur Nuancirung des reinen Alizarins gebraucht, bloß künstlich dargestellt werden können, findet sich ein drittes Trioxyanthrachinon als Purpurin neben Alizarin in der Krappwurzel wird jedoch auch künstlich durch Oxydation von Alizarin mit concentrirter Schwefelsäure und Arsensäure oder Manganhyperoxyd gewonnen. Im Gegensatze zum Alizarin wird das Purpurin im Lichte rasch gebleicht.

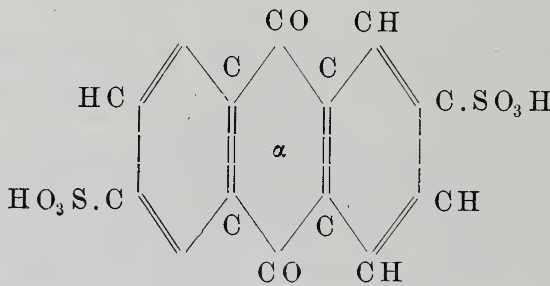
Zur Darstellung des Alizarins geht man vom Anthracen aus, dessen Gewinnung bereits gelegentlich der Besprechnng des Steinkohlentheers beschrieben wurde. Das als Oxydationsproduct erhaltene Anthrachinon wird mit concentrirter Schwefelsäure um ein Geringes höher als 100⁰ erhitzt, wobei sich das gebildete Anthrachinon nicht, wohl aber die dasselbe begleitenden Substanzen in Sulfonsäuren umwandeln. Beim Eingießen in Wasser lösen sich dieselben, während das Anthrachinon sich als gelbes Krystallpulver ausscheidet. Beim Destilliren mit Wasserdampf geht mit diesem das Anthrachinon fast rein über, während nichtflüchtige Verunreinigungen zurückbleiben. Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure wird das Anthrachinon in Anthrachinonsulfonsäure $C_6H_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO \diagdown}{\diagdown CO \diagup} C_6H_3 . SO_3H$ übergeführt. Das Natriumsalz dieser Sulfonsäure wird längere Zeit mit Aetznatron geschmolzen, wobei sich schwefligsaures Natrium bildet, an Stelle der Sulfongruppe die Gruppe ONa tritt und noch ein zweites Wasserstoffatom durch ONa ersetzt wird. So entsteht Natriumalizarat

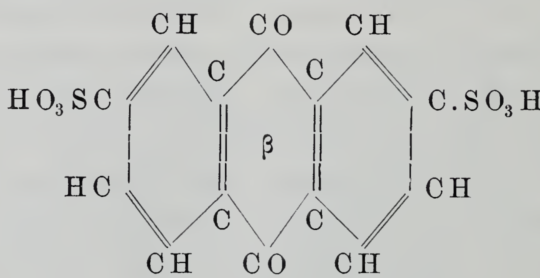
$$C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO} > C_4H_2 < \genfrac{}{}{0pt}{}{ONa}{ONa}.$$

Dabei sollte Wasserstoff entstehen, welcher jedoch nicht frei wird, sondern einen Theil des gebildeten Alizarins zu sauerstoffärmeren Verbindungen reducirt.

$$C_6H_4(CO)_2C_6H_3SO_3Na + 3NaOH = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(ONa)_2 + \\ + H_2 + H_2O + Na_2SO_3.$$

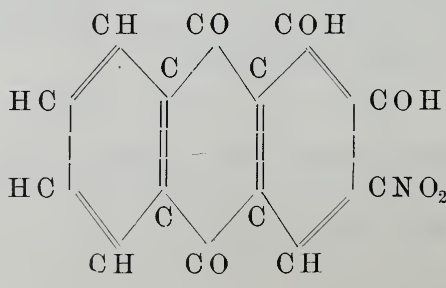
Wird der Schmelze von vorneherein chlorsaures Kalium hinzugesetzt, so nimmt dieses den entstehenden Wasserstoff für sich in Anspruch und es unterbleibt die Reduction des bereits gebildeten Alizarins. Die violett gefärbte Lösung der Schmelze liefert, mit Schwefelsäure angesäuert, einen Niederschlag von Alizarin, welcher im Gegensatze zum Anthrapurpurin, dem Alizarin für Roth, als Alizarin für Violett im Handel geht. Das Anthrapurpurin und das etwas gelbere Flavopurpurin entstehen durch die Natronschmelze zweier isomerer Anthrachinondisulfonsäuren, welche als α- und β-Modification unterschieden werden. Man schreibt ihnen die Structurformeln



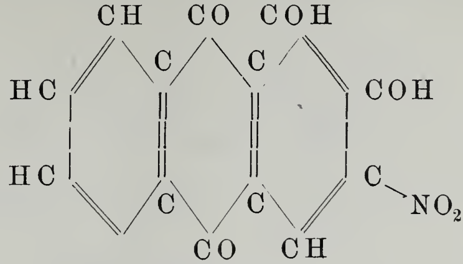


zu. In analoger Weise wie aus Anthrachinon-Monosulfonsäure Alizarin, entstehen aus diesen Disulfonsäuren hydroxylirte Alizarine: Flavopurpurin und Anthrapurpurin.

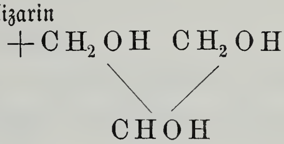
Das Alizarin S des Handels ist Alizarinsulfonsäure, das Alizarinorange, Nitroalizarin. Es wird aus Alizarin durch Einwirkung salpetriger Säure gewonnen. Seine Structur wird durch die nachstehende Formel ausgedrückt:



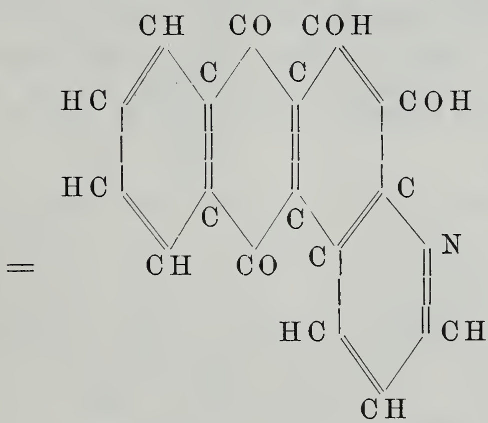
Neben der Erzeugung von Orange auf der Faser dient es auch zur Darstellung von Alizarinblau. Man erhält diesen Körper durch Erhitzen von Nitroalizarin mit concentrirter Schwefelsäure und Glycerin:



Nitroalizarin



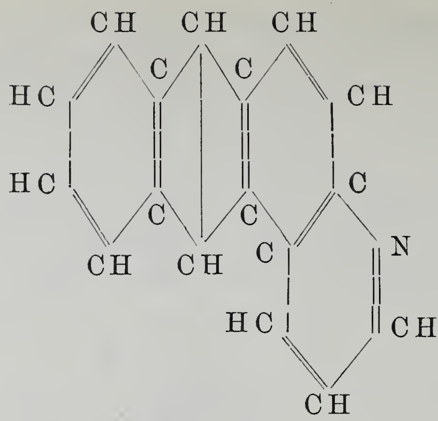
Glycerin



Alizarinblau

$+ 3H_2O + O_2$

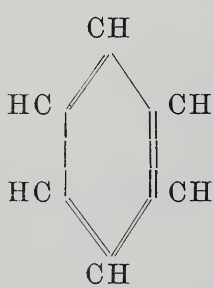
und bei dieser Reaction wird, wie man aus der Gleichung sieht, Sauerstoff gebildet. Dieser wird zur Oxydation eines Theiles des Nitroalizarins verwendet. Das Alizarinblau ist ein Abkömmling des Anthrachinolins, welche man denn auch durch Destilliren des Alizarinblau mit Zinkstaub erhalten kann. Der Farbstoff, der gleichzeitig basische Eigenschaften wie das Anthrachinolin, dessen zweifach hydroxylirtes Chinon er ist, besitzt, und wegen seiner phenolartigen Natur sich auch mit Metallhydroxyden zu verbinden vermag, kommt in Teigform in den Handel. Er liefert mit Eisenbeizen, Kalk und Baryt grünblaue, mit Nickel-, Thonerde- und Chrombeizen blauviolette Nuancen.



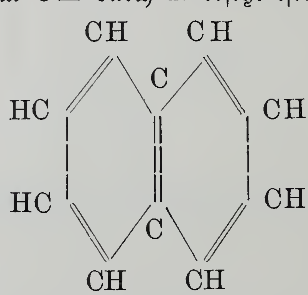
Anthrachinolin.

Eine Verbindung des Alizarinblaus mit Natriumdisulfit wird als Alizarinblau S verwendet, welches im Gegensatze zum ursprünglichen Farbstoff in Wasser löslich ist.

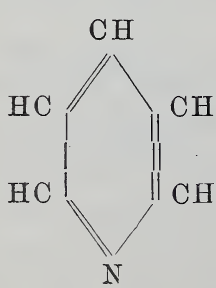
Das Anthrachinolin, die Muttersubstanz des Alizarinblaus, ist als Chinolinabkömmling aufzufassen und dieses, welches zum ersten Male durch Destillation von Chinin mit Kali als ölige Base gewonnen wurde, kann als Naphthalin betrachtet werden, in welchem, wie aus nachstehender Formel des Chinolins ersichtlich, ein CH durch N ersetzt ist:



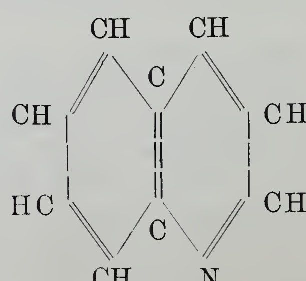
Benzol.



Naphthalin.

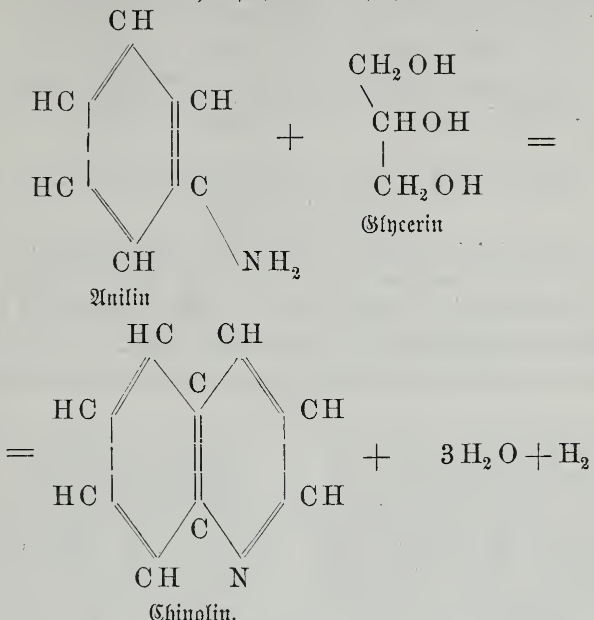


Pyridin.



Chinolin.

In einem ähnlichen Verhältnisse zum Benzol steht das Pyridin. Als Beweis für die oben behauptete Constitution des Chinolins kann seine Synthese aus Anilin, Nitrobenzol und Glycerin, welche diese Base beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entstehen lassen, aufgefaßt werden:



Diese Chinolinsynthese ist der Bildung des Alizarinblaus aus Nitroalizarin ganz analog.

Aus Pyridin sind bisher Farbstoffe nicht gewonnen worden und aus Chinolin nur wenige. Diese beiden Körper sind hier hauptsächlich darum erwähnt werden, weil man in neuerer Zeit festgestellt hat, daß gewisse, in den Pflanzen vorkommende Basen, wie Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$, Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$ u. a. m., die zum Theile als Medicamente wirken, zum Theile als Giftstoffe bekannt sind, sich von ihnen ableiten.

7. Azofarbstoffe. Unter Azokörpern versteht man Verbindungen, welche die Gruppe $-N=N-$ an zwei Alkoholradicale oder andere, namentlich aromatische Atomcomplexe gebunden enthalten. Die einfachen Azokörper enthalten zwei gleiche, die gemischten zwei verschiedene Radicale.

Azobenzol, $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, ist ein Beispiel für die eine, Phenylazonaphthalin, $C_6H_5-N=N-C_{10}H_7$, eines für die andere Reihe von Azoverbindungen. Diese Verbindungen besitzen zwar meist eine ausgesprochene Eigenfarbe, werden jedoch zu wirklichen Farbstoffen erst dann, wenn in ein oder beide Radicale salzbildende Gruppen (NH_2, OH, SO_3H 2c.) eintreten. So färbt das orangerothe Azobenzol weder thierische noch pflanz-

liche Faser an; während Amidoazobenzol, $NH_2 C_5 H_4 - N = N - C_4 H_5$, dieselbe schön gelb färbt. Das salzsaure Salz dieses Körpers ist unter dem Handelsnamen Anilingelb bekannt.

Von den Bildungsweisen solcher Verbindungen hat sich namentlich eine für die Farbstoffchemie als außerordentlich verwendbar erwiesen; sie soll an der Hand eines Beispieles hier erläutert werden.

Fügt man unter Eiskühlung zu einer Auflösung von Anilinchlorhydrat in verdünnter Salzsäure ein salpetrigsaures Salz, so entsteht Diazobenzolchlorid:

$$C_6 H_5 - NH_2 + ONONa + 2 HCl = C_6 H_5 - N = N - Cl + \\ + NaCl + H_2 O.$$

Fügt man dann noch Anilin hinzu oder wendet man von vorneherein das Doppelte jener Gewichtsmenge Anilin an, die der obigen Gleichung entspricht, so entsteht Diazoamidobenzol, indem das Cl des Diazobenzolchlorids durch den Anilinrest $NHC_6 H_5$ ersetzt wird:

$$C_6 H_5 - N = N - Cl + H_2 N C_6 H_5 = C_6 H_5 - N = N - NHC_6 H_5 + \\ + HCl.$$

Das Diazoamidobenzol lagert sich im trockenen Zustande bei Gegenwart von Anilin bei 40—50° zur isomeren Verbindung $C_6 H_5 - N = N - - C_6 H_4 NH_2$, eben dem bereits erwähnten Amidoazobenzol oder Anilingelb um. Zu analogen Farbstoffen gelangt man durch die entsprechende Wechselwirkung anderer Diazoverbindungen und anderer primärer Amine. Amidirte Naphthaline hingegen liefern mit Diazoverbindungen nicht erst Diazoamido-, sondern sofort Amidoazoverbindungen, die sich als dunkelrothe cantharidengrünglänzende Krystalle ausscheiden. Von den zweifach amidirten Benzol- und Naphthalinabkömmlingen liefern nur die der Mettareihe angehörigen Diamidoazoverbindungen mit Farbstoffcharakter. So entsteht aus Diazobenzolchlorid und Mettaphenylendiamin, $C_6 H_4 (NH_2)_2$, das Diamidoazobenzol oder Chrysoidin, $C_6 H_5 - N = N - C_6 H_3 (NH_2)_2$, welches Seide und Wolle echt orange färbt. In ähnlicher Weise entstehen aus den Metallverbindungen der verschiedensten Phenole, beim bloßen Zusammenbringen mit den Diazokörpern, Oxyazoverbindungen, z. B.

$$C_6 H_5 - N = N - Cl + C_6 H_5 ONa + NaOH = \\ = C_6 H_5 - N = N - C_6 H_4 ONa + NaCl + H_2 O.$$

Natriumsalz
des
Oxyazobenzols.

Aus Resorcin entsteht in dieser Weise Dioxyazobenzolnatrium, unter dem Namen Sudan G. als rothgelber Farbstoff verwendet.

Werden sowohl zur Darstellung des Diazokörpers sulfonirte Amine, als auch an Stelle des auf die Diazoverbindung einwirkenden Amins oder Phenols die entsprechende Sulfonsäure verwendet, so erhält man disulfonirte

Amidoazo- oder Oxyazoverbindungen oder, wenn nur eine der Componenten einfach sulfonirt war, die Monosulfonsäure des entsprechenden Farbstoffes. In dieser Weise entsteht aus Sulfanilsäure, d. i. Orthoamidobenzolsulfonsäure durch die Diazobenzolsulfonsäure hindurch und aus Resorcin Dioxyazobenzolsulfonsäure, deren Natriumsalz als Chrysoïn oder Tropäolin O käuflich ist. Seine Formel ist $C_6H_4(SO_3Na)—N=N—C_6H_5(OH_2)$. Tropäolin OOO Nr. 1 oder Orange I hat die Formel

$$C_6H_4(SO_3Na)—N=N—C_{10}H_6(OH).$$

Es entsteht aus Diazobenzolsulfonsäure und α-Naphthol. Das entsprechende β-Naphtholproduct führt den Namen Tropäolin OOO Nr. 2 oder Orange II. Orange IV oder Tropäolin OO,

$$C_6H_4(SO_3Na)—N=N—C_6H_4NHC_6H_5,$$

entsteht aus Diazobenzolsulfonsäure und Diphenylamin, $NH(C_6H_5)_2$. Helianthin, Tropäolin D oder Orange III, ist dimethylamidoazobenzolsulfonsaures Ammonium, entstanden aus Diazobenzolsulfonsäure und Dimethylanilin.

Bei der großen Zahl von bekannten Mono- und Di-Aminen, sowohl der Benzol- als der Naphthalinreihe und von ein- und mehratomigen Phenolen des Benzols und seiner Homologen sowie des Naphthalins und von Substitutionsproducten all dieser Verbindungen, können nach dem im Vorstehenden angedeuteten Principe unübersehbar viele Azofarbstoffe, die meist gelb, rothgelb oder roth färben, in einzelnen Fällen aber auch violett und blau sind, gewonnen werden. Wir greifen in Nachfolgendem einige der wichtigsten unter denselben heraus und führen jedesmal außer der Farbe auch die Componenten an, aus denen sie gewonnen werden.

Rocellin oder Echtroth ist ein blaustichiges Roth aus Diazonaphthalinsulfonsäure und β-Naphthol.

Verschiedene Ponceaux, feurige, rothe Farbstoffe in abgestuften Nuancen, werden aus diversen isomeren Diazoxylolen und den Natriumsalzen der beiden β-Naphtholdisulfonsäuren gewonnen.

Noch ausgiebigeres Färbevermögen als die Azofarbstoffe besitzen die sogenannten Tetraazofarben. Einer der einfachsten Tetraazokörper entsteht durch Einwirkung von Naphtholnatrium auf Diazoazobenzolchlorid oder Disazobenzolchlorid, $C_6H_5—N=N—C_6H_4—N=N—Cl$. Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoazobenzol in genau derselben Weise wie Diazobenzolchlorid aus Anilin. Der Tetraazofarbstoff ist nach der Formel

$$C_6H_5—N=N—C_6H_4—N=N—C_{10}H_6ONa$$

zusammengesetzt und führt in Form des Natriumsalzes seiner Disulfonsäure, welches man durch Anwendung der β-Naphtholdisulfonsäure an Stelle des β-Naphthols gewinnt, den Namen Ponceau SS extra.

Verwendet man als Ausgangsproduct für die Darstellung des Disazobenzols nicht Amidoazobenzol, sondern seine Mono- oder Disulfonsäure einerseits und andererseits β-Naphthol, so gewinnt man den Bibricher Scharlach. Aus Disazobenzolmonosulfonsäure und einer β-Naphtholmonosulfonsäure entsteht das Croceïn 3 B.

Diese sulfonirten Tetraazofarbstoffe lassen sich bezüglich der Stellung der Sulfongruppen, d. h. ob sie im Benzol- oder im Naphthalinreste enthalten sind, leicht durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure prüfen. Färben sie sich mit dieser grün, so enthalten sie sulfonirte Benzolreste, violett, sulfonirte Naphthalinreste, blau, Sulfongruppen sowohl im Benzol- als auch im Naphthalinkern.

Die Azofarbstoffe, die bisher abgehandelt wurden, färben Baumwolle zwar an, aber nicht seifenecht. Erst seit Kurzem wurden aus dem Benzidin, $NH_2\,C_6\,H_4 - C_6\,H_4\,NH_2$, oder Diamidodiphenyl Azofarben gewonnen, welche ungebeizte Baumwolle echt färben. Benzidin wie sein Homologes, das Tolidin, lassen sich in derselben Weise wie Anilin diazotiren. So entsteht aus der erstgenannten Verbindung des Tetraazodiphenylchlorid $Cl - N = N - C_6H_4 - C_6H_4 - N = N - Cl$. Durch Einwirkung von 2 Molecülen von α-Naphthylaminsulfonsäure auf diesen Körper entsteht jener Farbstoff, dessen Natriumsalz das Congoroth ist. Durch Einwirkung von Salicylsäure das prachtvoll gelbe Chrisamin oder Flavophenin. Nimmt man statt der α- die β-Naphthylaminsulfonsäure, so erhält man das Benzopurpurin B., durch Combination des Tetraazoditolylchlorids und α-Naphthylaminsulfonsäure das blaustichige Benzopurpurin 4 B. Das Azoblau wird aus Tetraazoditolyl und α-Naphtholsulfonsäure und das Benzoazurin, ein zweiter blauer Azofarbstoff, aus Dianisidin, $NH_2\,CH_3\,OC_6H_3 - C_6H_3\,OCH_3\,NH_2$, und α-Naphtholsulfonsäure erzeugt.

Die Einwirkung der Phenole und Amine sowie deren sulfonirter Abkömmlinge auf die Disazokörper läßt sich, indem man von jenen bloß ein Molecül anwendet, leicht so leiten, daß nur eine der Diazogruppen in Reaction tritt. Bringt man dann das Zwischenproduct mit einem anderen Phenol u. s. w., als man schon verwendet hat, in Wechselwirkung, so entsteht ein gemischter Tetraazofarbstoff. Als Beispiel für diese Gruppe von Farben diene das Congogelb, welches durch succesive Einwirkung von 1 Molecül Sulfanilsäure und 1 Molecül Phenol auf Tetraazodiphenylchlorid entsteht und welchem somit die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - N = N - C_6H_4\,OH \\ | \\ C_6H_4 - N = N - C_6H_3\,(NH_2)\,SO_3\,Na \end{array}$$

zukommt.

Die genannten Benzidinfarbstoffe haben vor den Azofarbstoffen wie Congoroth, Benzopurpurin den Vorzug, daß sie nicht bloß Baumwolle ohne Beize anfärben, sondern auch ihre Farbe durch Einwirkung von Säuren

nicht verändern, während, wie bereits erwähnt, Congoroth durch Säuren blau und, wie hier noch hinzugefügt wird, Benzopurpurin durch dieselben Agentien braun wird. Das Chrysamin allerdings ist auch mit einem Fehler behaftet: die geringste Spur irgend einer Kupferverbindung reicht hin, um seine reine hellgelbe Nuance in unscheinbares Orange umschlagen zu lassen. Man darf daher niemals mit Chrysamin in Kupfergefäßen färben. Ein weiterer Vorzug der Benzidinfarbstoffe besteht darin, daß Baumwolle, einmal mit ihnen gefärbt, auch andere Farbstoffe, welche die Pflanzenfaser für sich allein nicht anfärben würden, festhält. Die Alkalisalze der Sulfonsäuren der Azo- und Tetraazofarbstoffe sind zwar meist in Wasser genügend löslich, durch einen Kunstgriff vermag man auch mit schwer löslichen oder ganz unlöslichen Azofarben zu färben. Sie vereinigen sich nämlich mit Alkalibisulfiten zu wasserlöslichen Verbindungen, welche in Form ihrer Lösung zum Färben oder Bedrucken der Zeuge verwendet werden können. Man braucht das Gewebe nur zu dämpfen, und es findet auf der Faser die Zerlegung der unbeständigen Bisulfitverbindung in Farbstoff, neutrales schwefligsaures Natrium und schwefelige Säure statt. Das Orange II auf diese Weise löslich gemacht, wird als Narceïn in den Handel gebracht. Hierher gehört auch das Azarin, welches mit Thonerdebeize rothviolette Farbentöne liefert, die jedoch nicht lichtecht sind.

Unter den bis jetzt angeführten Azofarbstoffen hat sich keiner befunden, welcher zum Schwarzfärben gebraucht werden könnte. Indes sind doch einige zu diesem Zwecke taugliche Verbindungen bekannt. Es sind dies das Naphtholschwarz und das Wollschwarz. Eigentlich sind beide blau, aber so dunkel, daß die durch sie hervorgebrachten Färbungen unserem Auge schwarz erscheinen. Das Naphtholschwarz wird durch Combination von Diazoazonaphthalinsulfonsäure,

$$(SO_3H)\ C_{10}H_6 - N = N - C_{10}H_6 - N = N - Cl,$$

mit Naphtholmonosulfonsäure gewonnen. Wollschwarz erhält man durch Wechselwirkung von Diazoazobenzoldisulfonsäure und Paratolyl-β-Naphthylamin.

Wiewohl nicht zu den Azofarbstoffen gehörig, sei hier das Tartrazin erwähnt. Es wird gewonnen durch Einwirkung von phenylhydrazinsulfonsaurem Natrium, $SO_3Na\ C_6H_4 - NH - NH_2$, auf Dioxyweinsäure, $CO\,OH\ C(OH)_2\ C(OH)_2\ CO\,OH$. Jede der Gruppe $C(OH)_2$ wirkt auf das NH_2 des sulfonirten Phenylhydrazins unter Austritt von 2 Molecülen Wasser ein, so daß für je 2 Hydroxyle der 2wertige Rest

$$> N - NH - C_6H_4\ SO_3\ Na$$

eintritt. Die Formel der Verbindung ist demnach:

$$\begin{array}{l} CO\,OH - C = N - NH - C_6H_4\ SO_3\ Na \\ \qquad\qquad\ \ | \\ CO\,OH - C = N - NH - C_6H_4\ SO_3\ Na. \end{array}$$

Das Tatrazin gibt auf Wolle ein sehr schönes lichtechtes Gelb, ist aber sehr theuer.

8. Die Lauth'schen Farbstoffe, insbesondere das Methylenblau. Das Methylenblau ist ein schwefel- und stickstoffhältiger basischer Farbstoff, welcher gewonnen wird, indem man auf Dimethylparaphenylendiamin $H_2N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ Schwefelwasserstoff und hierauf ein Oxydationsmittel, und zwar Eisenchlorid einwirken läßt. Der im Handel befindliche Farbstoff ist das Chlorzinkdoppelsalz des salzsauren Salzes der Methylenblaubase:

$$\begin{array}{l} N < C_6H_3 \begin{array}{l} \diagup N(CH_3)_2 \\ > S. \end{array} \\ \quad | \quad\; C_6H_3 \\ (CH_3)_2 N < \\ \quad\quad\quad\; Cl \end{array}$$

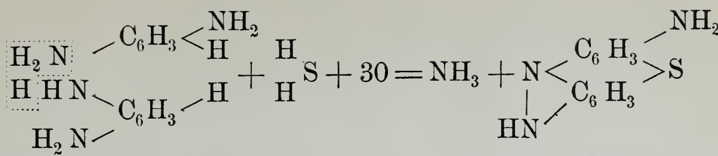
das Methylenblau wird zum Färben von Seide und von mit Antimonoxalat gebeizter Baumwolle gebraucht. Der damit erzeugte Farbenton ist rein blau und sehr echt. Mit reducirenden Mitteln behandelt, geht das Methylenblau in die Leukoverbindung über, welche sich an der Luft wieder rasch blau färbt:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad \diagup N(CH_3)_2 \\ NH < \begin{array}{l} C_6H_3 \\ C_6H_3 \end{array} > S \\ (CH_3)_2 N \overset{\diagup}{—} H \\ \qquad\quad \diagdown Cl \end{array}$$

Die Constitution dieser Verbindungen folgt aus nachstehenden Thatsachen. Das Leukomethylenblau wandelt sich, indem ein Wasserstoff durch CH_3 ersetzt und ein Jodmethylmolecül addirt wird, in dieselbe Verbindung um, welche durch Einwirkung von Methyljodid auf Diamidothiodiphenylamin,

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad \diagup NH_2 \\ NH < \begin{array}{l} C_6H_3 \\ C_6H_3 \end{array} > S \\ \qquad\qquad\quad \diagdown NH_2 \end{array}$$

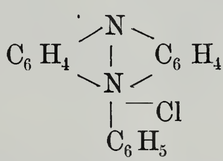
gewonnen werden kann. Da das Diamidothiodiphenylamin aus Thiodiphenylamin, $NH < \begin{array}{l} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{array} > S$, durch Nitrirung und Reduction gewonnen werden kann und die Bildungsweise des Thiodiphenylamins — Erhitzen von Diphenylamin $NH < \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}$ mit Schwefel — zu seiner eben gegebenen Formel führt, so ist damit auch die Richtigkeit der Structurformel für die Methylenblaubase bewiesen. Das Diamidothiodiphenylamin ist die Leukobase des sogenannten Lauth'schen Violetts, welches zum erstenmale von Lauth durch Oxydation einer schwefelwasserstoffhältigen Lösung von Paraphenylendiamin mit Eisenchlorid gewonnen wurde:



2 Mol. Paraphenylendiamin. Base des Lauth'schen Violetts.

$+ 3O + NH_3$.

9. Azinfarbstoffe. Man versteht unter Azinen Basen, welche an die 4wertige Gruppe $\begin{matrix} -N- \\ | \\ -N- \end{matrix}$ zwei zweiwertige Radicale in derselben Weise gebunden enthalten, wie dies im einfachsten Azin, dem Phenazin, $C_6H_4 \lessgtr \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} \gtrless C_6H_4$, der Fall ist. Diese Radicale können sein: Phenylen C_6H_4, Toluylen $C_6H_3CH_3$, Naphthylen $C_{10}H_6$ u. s. w. Man spricht dann vom Toluphenazin, Naphthophenazin, Naphthazin, Naphthophenanthrazin u. s. w. Eines dieser Stickstoffatome kann unter Umständen 5wertig auftreten und vermag dann noch einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest und ein Halogenatom zu binden. Die so entstehenden Verbindungen werden als Azoniumkörper bezeichnet. Der einfachste von ihnen ist das Phenylphenazoniumchlorid.



Azine werden erhalten durch gemeinsame Oxydation je eines Moleculargewichtes eines Orthodiamins und gewisser Phenole (a), durch Einwirkung wasserentziehender Mittel auf orthodihydroxylirte Verbindungen der aromatischen Reihe und Orthodiamine (b); endlich durch Einwirkung von sogenannten Orthochinonen auf Orthodiamine:

a) $$C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ H \end{matrix} > C_{10}H_6 + 2O = C_6H_4 < \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} > C_{10}H_6 + 3H_2O$$

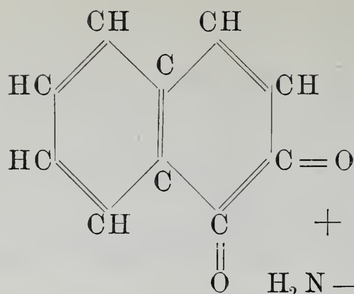
Orthophenylendiamin Naphthol Naphthophenazin

b) $$CH_3 - C_6H_3 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} > C_6H_4 + O =$$

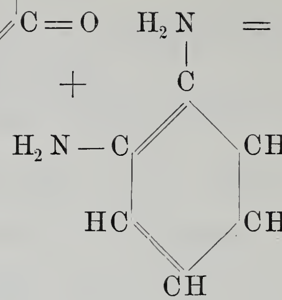
Orthotoluylendiamin Brenzkatechin

$$H_2O + CH_3 - C_6H_3 < \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} > C_6H_4$$

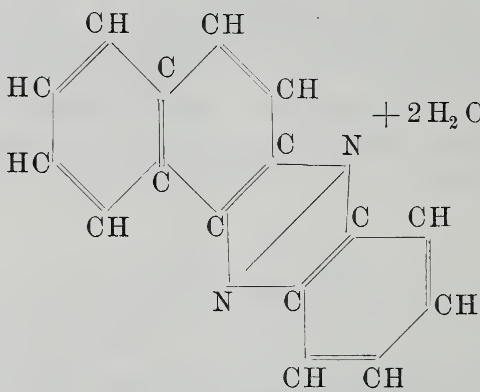
Toluphenazin.



Naphtochinon



Orthophenylendiamin



Naphtophenozin.

Die Azine sind an sich noch keine Farbstoffe. Sie sind blaßgelb oder röthlich gefärbt, besitzen schwach basische Eigenschaften und lösen sich violett, roth oder blau in concentrirter Schwefelsäure, werden jedoch durch Zusatz von Wasser aus dieser Lösung unverändert gefällt.

Zur Darstellung der Azoniumkörper gibt es nur eine Methode: die Einwirkung von Orthochinonen auf Orthodiamine, deren 1 NH_2 durch Phenyl oder ein anderes aromatisches Radical ersetzt ist bei Gegenwart von Salzsäure.

So erhält man aus Orthoamidophenyl-α-Naphthylamin, $NH_2\,C_{10}H_6\,NHC_6\,H_5$ und Phenanthrenchinon, $\begin{array}{l} C_6H_4 - CO \\ | \qquad\quad\ \ | \\ C_6H_4 - CO \end{array}$, bei Gegenwart von H Cl Phenylnaphthophenanthrazoniumchlorid nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{c} C_6H_4-CO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4-CO \end{array} + \begin{array}{l} H_2N \\ C_6H_5\,HN \end{array}\!\!>C_{10}H_6 + HCl = \begin{array}{c} C_6H_4-C \diagup \overset{N}{} \diagdown \\ | \qquad\quad | \qquad | \\ C_6H_4-C \diagdown \underset{N}{} \diagup \\ \qquad\qquad | \;-Cl \\ \qquad\qquad C_6H_5 \end{array} C_{10}H_6 +$$

Phenylnaphthophenantrazoniumchlorid

$$+ 2\,H_2O.$$

Unter Euhrodinen versteht man Azine, in welchem ein oder mehrere H durch NH_2 ersetzt sind. Zu ihnen gehört das sogenannte einfachste Toluylenroth:

$$NH_2\,C_6H_3<\begin{array}{c} N \\ | \\ N \end{array}>C_6H_2<\begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array}.$$

Es entsteht aus dem einfachsten Toluylenblau,

$$NH_2-C_6H_4<\begin{array}{c} N \\ | \\ NH \end{array}>C_6H_2<\begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array},$$

welches zur Gruppe der Indamine gehört.

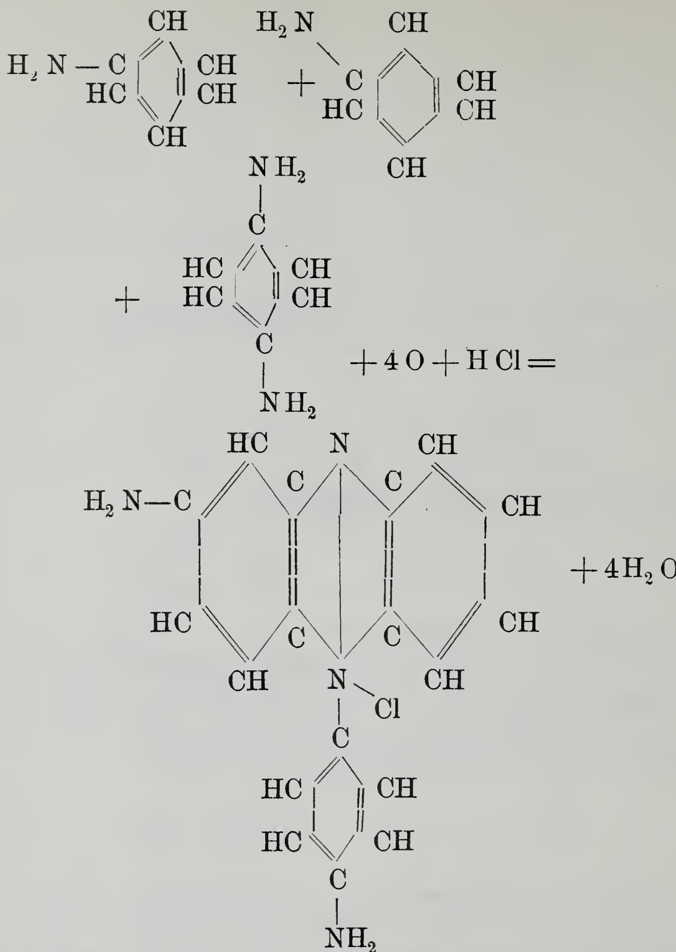
Das als Neutralroth in den Handel gelangende Präparat besteht aus dem obigen Toluylenroth, in dessen (links stehenden) Amid 2 Wasserstoffatome durch 2 Methylgruppen ersetzt sind. Unter Neutralviolett versteht man ein Dimethyldiamidophenazin der Formel

$$(CH_3)_2\,N-C_6H_3<\begin{array}{c} N \\ | \\ N \end{array}>C_6H_3-NH_2.$$

Von der Bildung dieser Körper soll bei den Indaminen weiter die Rede sein. Die Euhrodine sind nicht so sehr als Farbstoffe an sich wie als Uebergangsproducte bei der Bildung der Safranine bemerkenswert. Man versteht unter dieser Bezeichnung amidirte Chloride der Azoniumbasen. So ist das einfachste Safranin, das Phenosafranin, im Sinne der nachfolgenden Structurformel aufzufassen:

$$H_2N-C_6H_3<\begin{array}{c} N \\ | \\ N-Cl \\ | \\ C_6H_4\,NH_2 \end{array}>C_6H_4$$

Eine der Darstellungsweisen dieser wichtigen Farbstoffe besteht in der Oxydation eines Gemenges von 1 Moleculargewicht eines Paradiamins mit je einem Moleculargewichte zweier verschiedener oder 2 Moleculargewichten eines einzigen Monamins. So entsteht das Phenosafranin nach folgender Gleichung aus Paraphenylendiamin und Anilin:



Damit Safraninbildung eintreten kann, muß wenigstens in 1 Molecül der angewandten Monamins der in der Parastellung zum NH_2 befindliche Wasserstoff unersetzt vorhanden sein und darf auch in einer der Amidgruppen des Diamins keinerlei Substitution der Wasserstoffe stattgefunden haben. Endlich muß in dem zweiten Molecül des angewandten Monamins eines der in der Orthostellung befindlichen Wasserstoffatome noch vorhanden sein. Die Wasserstoffe in den Amidgruppen der Safranine können theilweise oder ganz durch Alkoholradicale ersetzt werden. So ist unter dem Namen Amethyst ein violetter Farbstoff bekannt, der auf Seide prächtig schillert, durch die Einwirkung des Lichtes aber rasch verblaßt. Es ist dies das Tetraäthylphenosafranin. Ein anderes alkylirtes Safranin ist unter dem Namen Giroflé bekannt. Das meist angewendete Safranin ist ein Gemenge zweier isomerer Tolusafranine. Es wird gewonnen, indem

man ein Gemenge von Toluylendiamin, Anilin und Toluidin in verdünnter neutraler Lösung mit Kaliumbichromat kocht, nebenher gebildete violette Farbstoffe, deren freie Basen unlöslich sind, durch Zusatz von Kreide oder Soda fällt und das gebildete Safranin aus dem Filtrate durch Zusatz von Kochsalz zur Ausscheidung bringt. Zu den Safraninen gehört auch das schon seit den 60er Jahren bekannte aber ursprünglich in eine andere Classe gerechnete Magdalaroth oder Naphthalinrosa. Es wird gegenwärtig als Diamidonaphthyl-Naphthazoniumchlorid, das sich von der Verbindung

$$\begin{array}{c} N \\ C_{10}H_6 < \;|\; > C_{10}H_6 \\ N - Cl \\ | \\ C_{10}H_6 \end{array}$$

ableitet, betrachtet. Es wird nur in der Seidenfärberei für Hellrosatöne verwendet. Seiner allgemeineren Anwendung steht der hohe Preis (mehrere 100 Mark pro Kilogramm) entgegen.

Die Safranine sind sämmtlich rothe Farbstoffe mit mehr oder weniger gelbem Ton und gelber Fluorescenz.

Eigenthümlich für sie ist die Schwerlöslichkeit ihrer Nitrate. Sie werden in der Baumwollen- und Seidenfärberei gewöhnlich zusammen mit gelben Farbstoffen verwendet. Die gelbrothe Fluorescenz ist auch auf der mit Safraninen gefärbten Seide bemerkbar. Sie bilden 2 Reihen von Salzen: Einsäurige welche roth, und zweisäurige, welche blau gefärbt sind. Die letzteren werden schon durch Wasser in einsäurige Salze und freie Säure zerlegt.

Indamine. Unter diesen gelegentlich schon erwähnten Farbstoffen versteht man Verbindungen vom Typus des Phenylenblaus,

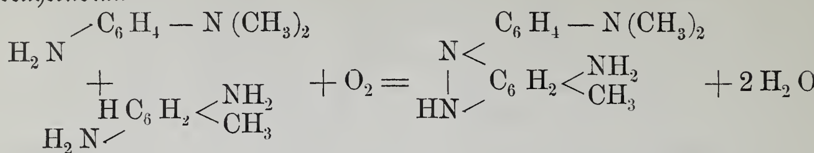
$$\begin{array}{l} N < \begin{array}{l} C_6H_4 - NH_2, \\ C_6H_4 \end{array} \\ | \quad\;\; / \\ HN \end{array}$$

welches durch Oxydation von je 1 Moleculargewicht Paraphenylendiamin und Anilin gewonnen wird:

$$\begin{array}{l} H_2N \diagup C_6H_4 - NH_2 \\ \quad\;\; + \\ \quad\;\; H\,C_6H_4 \\ \quad\; \diagup \\ H_2N \end{array} + O_2 = \begin{array}{l} N < \begin{array}{l} C_6H_4\,NH_2 \\ C_6H_4 \end{array} \\ | \quad\;\; / \\ HN \end{array} + 2\,H_2O$$

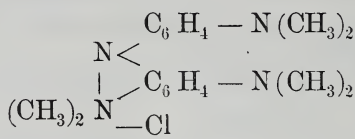
Indem man statt des Paraphenylendiamins andere Diamine oder statt des Anilins andere Monamine, oder auch Metadiamine anwendet, kann man die Zusammensetzung des schließlich zu erhaltenden Indamins in der verschiedensten Weise variiren. So erhält man durch Oxydation eines Ge-

misches von Dimethylparaphenylendiamin und Metatoluylendiamin, das Toluylenblau



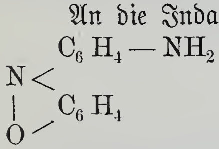
Toluylenblau.

In einfacherer Weise entstehen die Indamine durch bloßes Vermischen der wässerigen Lösung von 1 Moleculargewicht des Nitrosodimethylanilins oder einer anderen analogen Nitrosoverbindung mit 1 Molecül Metaphenylendiamin oder eines anderen Metadiamines. Die Indamine färben blau oder grün. Das Tetramethylphenylengrün oder Bindschedlers Grün besitzt die Zusammensetzung:

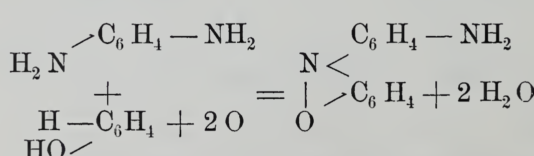


Es wird durch Oxydation eines Gemenges von Dimethylparaphenylendiamin und Dimethylanilin gewonnen. Da die Indamine gegen Säuren sehr empfindlich sind, indem sie einerseits in Chinone, anderseits in primäre Amine (Monamine) gespalten werden, ist ihre Anwendung nur eine sehr beschränkte. Sie besitzen indes eine große theoretische Bedeutung als Zwischenproducte bei der Bildung der Safranine, wie dies bereits beim Toluylenblau gelegentlich erwähnt wurde.

An die Indamine schließen sich die Indophenole vom Typus



an. Sie entstehen durch Oxydation eines Gemenges von 1 Moleculargewicht von irgend einem Paradiamine mit 1 Moleculargewichte irgend eines Phenoles oder auch durch Oxydation eines Gemenges von Paramidophenol und einem primären Monamin im Sinne folgender Gleichung;



Die Indophenole finden wegen ihrer Zersetzlichkeit Säuren gegenüber, welche sie in Chinone und in Basen zerlegen, nur sehr beschränkte Anwendung.

Weniger genau studirt als die bis jetzt abgehandelten Farbstoffclassen sind die Induline und Nigrosine, welche blaue, blauschwarze und graue Nuancen liefern. Die einfachste dieser Verbindungen ist das Indulin B oder Bleu Coupier. Zu seiner Darstellung wird ein Gemenge von Anilin, Nitrobenzol, Salzsäure und Eisenfeilspänen auf 160—200°, oder Amidoazobenzol mit Anilinchlorhydrat, oder endlich Azobenzol mit salzsaurem Anilin erhitzt.

Das in den Handel gelangende Präparat besitzt die Zusammensetzung $C_{18} H_{15} N_3 H Cl$. Bedient man sich des Amidoazobenzols als Ausgangsproduct, so entstehen daneben noch andere Farbstoffbasen, so das Indulin 3 B, $C_{10} H_{23} N_5$, und wenn man die Operation statt bei 130° bei 170° C. vor sich gehen läßt, das Indulin 6 B, $C_{36} H_{27} N_5 H Cl$, welches als ein phenylirtes Indulin 3 B aufzufassen ist. Die Indulinbasen und ihre Salze sind in Wasser unlöslich. Die letzteren sind blau oder blauschwarz gefärbt. Durch Behandlung mit Schwefelsäure bei nicht sehr hoher Temperatur entstehen Sulfonsäuren, deren Alkalisalze sich in Wasser leicht lösen. Um mit den Indulinen zu färben oder zu drucken, bedarf man stark saurer Lösungsmittel; als solche wurden Milchsäure und Aethylweinsäure benützt, da sie aber die Gewebe beim Dämpfen stark angreifen, bald wieder verlassen. Gegenwärtig werden wasserlösliche Verbindungen der Induline mit den Essigsäureestern des Glycerins, den Acetinen, als Acetinblau in den Handel gebracht. Die spritlöslichen Induline verwendet man vorzugsweise zum Färben von Lacken. Die grauen Farbstoffe, welche beim Erhitzen von Anilinchlorhydrat mit Nitrophenol, Eisen und Salzsäure entstehen, werden als Nigrosine bezeichnet.

Anilinschwarz ist jener tiefblauschwarze Körper, welcher durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Anilin entsteht. Seine Zusammensetzung wird durch die empirische Formel $C_{18} H_{15} N_3$ ausgedrückt. Die Oxydation des Anilins erfolgt in saurer Lösung durch Kaliumchlorat bei Gegenwart einer Spur von Kupfer-, Cer-, Eisensalzen und von Vanadinsäureverbindungen. Wie wenig man von diesen Substanzen, die gewissermaßen den Sauerstoff vom Kaliumchlorat an das Anilin übertragen und diesem so für je 1 Molecül 2 Wasserstoffatome entziehen, nothwendig ist, erhellt daraus, daß 1 Theil vanadinsaures Ammonium hinreicht, um 170.000 Theile Anilin bei Gegenwart der nöthigen Menge chlorsauren Salzes zu Anilinschwarz zu oxydiren. Das Anilinschwarz wird fast ausschließlich direct auf der Faser erzeugt. Man verwendet dazu eine Mischung von Anilinchlorhydrat, Kaliumchlorat und Schwefelkupfer. Hängt man das mit dieser Mischung getränkte oder bedruckte Zeug in einem 30° C. warmen Raume auf, so oxydirt sich das Kupfersulfid zu Kupfersulfat, welches nun mit Hilfe des chlorsauren Kaliums das Schwarz erzeugt. Nach einer anderen Vorschrift bringt man das Gewebe in eine Lösung von Manganchlorür und sodann in verdünnte Kalilauge, wodurch sich auf der Faser Mangan-

hydroxydul abscheidet, das durch den Luftsauerstoff rasch zu Manganhydroxyd oxydirt wird. Wird nun das mit Wasser abgespülte Zeug in eine Lösung von salzsaurem Anilin gebracht, so wirkt das Manganhydroxyd auf dieses oxydirend unter Bildung von Anilinschwarz. Endlich kann man das Schwarz auch durch Färben in einer Mischung von salzsaurem Anilin, Kaliumbichromat und Ferrinitrat erzeugen. Die auf die eine oder andere Art entstandene schwarze Färbung ist indes nicht haltbar. Durch die Wirkung von Säuren geht sie allmählich in Grün über. Die Ursache des Nachgrünens vom Anilinschwarz ist eine Base, die stets neben Anilinschwarz entsteht, deren Verbindungen mit Säuren grün gefärbt sind. Nur das chromsaure Salz derselben ist unveränderlich tief schwarz. Man macht daher das Anilinschwarz durch nachfolgende Behandlung mit einer verdünnten Kaliumbichromatlösung haltbar — Chromschwarz. Dann hat man aber auch ein Schwarz, welches unter allen, die bekannt sind, das Beständigste gegenüber Luft, Licht, Seife und selbst bis zu einem gewissen Grade, gegenüber den bleichenden Einflüssen des Chlors ist.

Anhangsweise wollen wir einen der Färberei entgegengesetzten Proceß, die Bleicherei, kurz besprechen. Weder die thierische noch die pflanzliche Faser ist, wie sie uns von der Natur geboten wird, rein weiß. Die Bleicherei hat den Zweck, die gefärbten Verbindungen in diesen Naturproducten entweder zu entfernen oder so zu verändern, daß sie in ungefärbte Substanzen übergehen. Mitunter, wie bei der Bleichung von Hadern, handelt es sich um die Zerstörung von künstlichen, einer bestimmten Verwendung hinderlichen Farbstoffe.

Eine Bleichmethode ist nur dann brauchbar, wenn sie ihr Ziel erreicht ohne die wesentlichen und specifischen Eigenschaften des zu entfärbenden Objectes zu verändern. Beim Bleichen von Pflanzenstoffen kann man, da diese vorwiegend aus der sehr widerstandsfähigen Cellulose bestehen, im allgemeinen kräftigere Mittel in Anwendung bringen als beim Bleichen von animalischen Stoffen, wie z. B. Wolle und Seide.

Die bleichenden Agentien sind meist Oxydationsmittel und zwar entweder solche, welche durch den Oxydationsproceß Säuren erzeugen und am besten bei Gegenwart von starken Basen oder deren Carbonaten wirken, welche die entstandene Säure neutralisiren, oder solche, die, oxydirend und selbst reducirt, Metallbasen entstehen lassen und ihre Wirksamkeit daher nur bei Gegenwart von freier Säure entfalten können. Zur ersten Kategorie gehört das Ozon, der Chlorkalk und die anderen unterchlorigsauren Salze, das rothe Blutlaugensalz und das Wasserstoffhyperoxyd. Zur zweiten Classe werden das übermangansaure Kalium, die Chromsäure und Ferrisalzlösungen gerechnet.

Die Ozon- oder vielleicht richtiger Wasserstoffhyperoxydbleiche ist schon seit uralter Zeit als Natur- oder Rasenbleiche in Anwendung. Ueber diesen Punkt wurde bereits beim Ozon gesprochen.

Um speciell Baumwolle zu bleichen, wird dieselbe behufs Entfernung aller löslichen Substanzen und fettigen Stoffe, sowie harzartiger Körper, die ihr von Natur aus anhängen, nacheinander mit siedendem Wasser, mit Soda und verdünnter Natronlauge behandelt und nun entweder der Naturbleiche oder der Kunstbleiche unterworfen. Bei der Baumwollenkunstbleiche wird meist Chlorkalk angewendet. Das Gewebe wird in eine Lösung dieser Substanz gebracht, die durch Wasserdampf erhitzt wird und sodann in Bottichen mit verdünnter Salzsäure abgespült, wobei, wie wir wissen, Chlor entsteht, das eigentlich wirksame Agens bei dieser Methode. Die anhängende Säure wird durch ein alkalisches Bad, der letzte Rest von Chlor durch Natriumthiosulfatlösung und dieses durch öfteres Abspülen in Wasser entfernt. Die Bleiche muß, um zu einem ganz weißen Producte zu führen, gewöhnlich mehreremale wiederholt werden.

Leinen wird mit Chlorkalk aber auch mit Kaliumpermanganat oder Natriummanganat gebleicht, wenn man nicht die allerdings langwierige Naturbleiche vorzieht. Zum Bleichen mit Natriummanganat nimmt man für 100 Kilogramm Flachs 2—6 Kilogramm $Na_2 Mn O_4$, welche man in Form einer Lösung 15 Minuten lang einwirken läßt. Ein Zusatz von Bittersalz oder Chlormagnesium soll den Bleichproceß befördern. Hierauf läßt man zur Entfernung des auf der Faser abgelagerten Mangandioxyds schwefelige Säure in wässeriger Lösung einwirken und wiederholt die abwechselnde Behandlung mit dem Manganat und der schwefeligen Säure so oft, bis eine genügende Weiße erzielt ist. Der letzte Rest der schwefeligen Säure muß auf das sorgfältigste entfernt werden, weil er sich sonst zu Schwefelsäure oxydiren und bald ein Morschwerden der Faser verursachen würde.

Wolle wird vor der Bleiche vermittelst Seifenlösung entschweißt, d. h. von der fettigen Substanz, die sie in rohem Zustande an der Oberfläche enthält, befreit. Sie verliert dadurch nicht viel weniger als $1/3$ ihres Gewichtes. Die Bleichung erfolgt durch Natriumbisulfit.

Die Rolle, welche die schwefelige Säure im freien Zustande und in Form ihrer sauren Salze beim Bleichen überhaupt spielt, ist nicht vollkommen aufgeklärt. Man wird im allgemeinen nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß die bleichende Wirkung dieses Mittels mit der Fähigkeit dieser Säure, mit vielen gefärbten organischen Verbindungen ungefärbte Additions- und Reductionsproducte zu bilden, Hand in Hand geht. Diese Verbindungen sind indes oft so unbeständiger Art, daß infolge ihres Zerfalles und ihrer Oxydationen die ursprünglichen Färbungen nach einiger Zeit wiederkehren.

Auch zum Bleichen des Holzes und namentlich des Holzstoffes der Papierfabriken werden saure schwefligsaure Salze, in erster Linie das Calciumbisulfit, verwendet. Auf Holzstoff wirkt schon bloßes Erhitzen mit Natronlauge bleichend. Die »Natroncellulose« ist etwas weniger weiß als die »Sulfitcellulose«. Letztere vergilbt aber bei weitem rascher als die erstere.

Schwefelige Säure wird endlich fast ausschließlich zum Bleichen von Stroh verwendet.

Ein vorzügliches, wenn auch langsam wirkendes Bleichmittel ist das Wasserstoffsuperoxyd. Doch ist es trotz der Fortschritte, die man in seiner Erzeugung und in der Herstellung von Baryumsuperoxyd gemacht hat, noch immer so kostspielig, daß es vorwiegend bloß zum Bleichen von Seide und Schmuckfedern verwendet wird. Die Seide muß für diesen Bleichproceß wie für jeden anderen entschält, d. h. mit 30procentiger Sodalösung in der Kälte behandelt und hierauf mit Wasser ausgekocht werden. Dadurch wird eine gummiartige Substanz, die den natürlichen Seidenfaden einhüllt, entfernt. Bevor sich das Wasserstoffsuperoxyd in die Seidenbleicherei Eingang verschafft hatte, wurde die Seide mit schwefeliger Säure gebleicht.

Die Eiweißstoffe.

Unsere, wenn auch gedrängte Darstellung der wichtigsten Thatsachen der organischen Chemie darf sich der Besprechung der eiweißartigen Substanzen (Albuminate, Proteïnstoffe) nicht entschlagen, deren physikalische und chemische Eigenschaften gewissermaßen das Fundament alles thierischen und pflanzlichen Lebens bilden. Doch müssen wir gleich von vorneherein gestehen, daß wir hiermit ein Gebiet betreten, auf welchem sich der wissenschaftlichen Forschung überhaupt und der Ermittelung der Constitution der hierhergehörigen Verbindungen insbesondere Schwierigkeiten entgegengestellt haben, welche überwunden zu haben die organische Chemie noch sehr weit entfernt ist.

Man versteht unter Albuminaten Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff enthalten, welche in Wasser theils löslich, theils unlöslich sind und im ersteren Falle durch Erhitzen mit oder ohne Zusatz von Säuren oder durch die bloße Wirkung von Säuren in der Kälte in den unlöslichen, geronnenen Zustand übergehen, in Alkohol und Aether sich nicht lösen, sowohl mit Basen als auch mit Säuren Verbindungen eingehen, die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ablenken und chemischen Agentien gegenüber eine Reihe von Veränderungen zeigen, die in Nachfolgendem aufgezählt werden.

Alle Eiweißstoffe werden aus ihren wässerigen Lösungen durch Essigsäure unter Zusatz von Kochsalz, Natriumsulfat und gelbem Blutlaugensalze, durch Bleiessig, Quecksilberchlorid, Gerbsäure, Pikrinsäure und Wolframsäure gefällt. Der Oxydation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure in der Hitze unterworfen, liefern sie eine Reihe von Aldehyden: Acetaldehyd, Buttyr- und Benzaldehyd, eine Reihe von organischen Säuren: Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron-, Benzoësäure, endlich Aceton und Ammoniak. Bei Oxydationen mit anderen Oxydationsmitteln entstehen nebenher noch Blausäure und andere Säurenitrile.

Beim Erhitzen mit Brom und Wasser entstehen Bromoform, $CH Br_3$, Bromessigsäure, $CH_2 Br COOH$, Oxalsäure, Asparaginsäure oder α-Amidobernsteinsäure, $COOH . CH_2, CH NH_2 COOH$, Leucin oder α-Amidocapronsäure, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH NH_2 . COOH$, und Bromanil oder Tetrabromchinon, $C_6 Br_4 O_2$, endlich Kohlendioxyd und eine geringe Menge von Tribromamidobenzoësäure. Alle diese Producte entstehen aus verschiedenen Proteïnsubstanzen in verschiedener Menge.

Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure scheint aus allen Eiweißkörpern ein und dieselbe unlösliche Verbindung, die Xanthoproteïnsäure zu entstehen, ein orangegelbes in Aether und Alkohol unlösliches Pulver, mit Alkalien eine dunkelrothe Lösung bildend. Bei längerem Kochen aller Proteïnsubstanzen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Leucin, Asparaginsäure und Tyrosin oder Paraoxyphenyl-α-Amidopropionsäure, $(HO) C_6 H_4 CH_2 CH NH_2 COOH$. Beim Kochen mit Salzsäure bei Gegenwart von Zinnchlorür wird außer diesen Amidosäuren noch Glutamin- oder α-Amidoglutarsäure, $COOH . CH_2 . CH_2 . CH NH_2 . COOH$, gebildet. Daneben entsteht eine basische Substanz, das Lysatin, welche beim Kochen mit Barytwasser neben anderen Körpern Harnstoff entstehen läßt. Harnstoff ist auch eines der Endproducte, in welche das Eiweiß jeder Art im thierischen Organismus übergeführt wird. Die anderen daneben durch das thierische Leben aus dem Eiweiß entstehenden einfachen Verbindungen sind: Kohlendioxyd, Wasser und Harnsäure. Da somit Eiweiß im thierischen Körper schließlich in Harnsäure, die selbst ein Harnstoffabkömmling ist und in Harnstoff, sowie außerhalb des Organismus in Lysatin, das sich vom Harnstoff ableitet, überführbar ist, so muß man annehmen, daß in seinem Molecül die für den Harnstoff charakteristische Atomgruppirung $CO\langle{}^{NH_2}_{NH_2}$ präformirt ist, mit anderen Worten die Eiweißkörper sind complicirt zusammengesetzte Abkömmlinge des Harnstoffes, Ureïde. In ihren Molecülen müssen aber auch die für die Benzolderivate charakteristischen sechsgliederigen geschlossenen Kohlenstoffatomsysteme vorhanden sein, weil sonst nicht, wie oben auseinandergesetzt wurde, aus ihnen Benzaldehyd, Benzoësäure und Tyrosin entstehen könnten.

Für den Zusammenhang der Proteïne mit Tyrosin spricht auch die sogenannte Millon'sche Reaction, d. i. die Rothfärbung, welche sie annehmen, wenn man sie mit einer Lösung, die Mercuri- und Mercuro-Nitrat neben salpetriger Säure enthält, kocht. Das Tyrosin sowie alle aromatischen Phenole zeigen dieselbe Reaction.

Wir sind aber noch weit entfernt davon, eine vollständige Constitutionsformel für die Eiweißsubstanzen aufstellen zu können; ja selbst die empirische Formel des Eiweiß ist bisher nicht sicher gestellt. Die Eiweißmolecüle enthalten jedenfalls eine sehr große Zahl von Atomen. So wäre

der einfachste aber keineswegs sicherstehende Ausdruck für die Zusammensetzung des Hühnereiweiß: $C_{102} H_{161} N_{26} O_{33} S$. Auf ein sehr hohes Moleculargewicht deutet übrigens auch das äußerst geringe Diffusionsvermögen der Eiweißkörper. Ihre Molecüle sind so groß, daß sie aus ihren wässerigen Lösungen durch die feinen Poren von Pergamentpapier im Gegensatze zu einfacher zusammengesetzten Verbindungen nicht hindurchzugehen vermögen.

Sehr wichtig für die Erkenntniß der Rolle, welche die Eiweißkörper bei der Ernährung des thierischen Organismus spielen, sind die Veränderungen, die dieselben im Magen erleiden. Man weiß, daß die Gegenwart von Eiweiß in den Nahrungsmitteln eine unbedingte Nothwendigkeit ist. Kein Thier vermag bei dauernder Entziehung eiweißhältiger Nahrung zu leben, auch wenn ihm die anderen Nahrungsstoffe wie Fett, Kohlehydrate, Wasser und gewisse Mineralsalze in noch so reichlichem Maße zugeführt werden. Bei Eiweißmangel in der Nahrung verbraucht das Thier die Proteïnsubstanzen seiner eigenen Organe, es verzehrt sich selbst und geht zu Grunde.

Die Veränderung des Eiweiß im Magen besteht in der Umwandlung desselben in Peptone, Substanzen, die zwar dem Eiweiß noch sehr nahe stehen, aber nicht mehr fähig sind zu gerinnen und ein größeres Diffusionsvermögen besitzen als die eigentlichen Proteïnsubstanzen. Während das Eiweiß als solches von gewissen Organen im Darme, welche bestimmt sind, die verdaute Nahrung durch das Blut- und Lymphgefäßsystem den Organen zuzuführen, nicht aufgesaugt werden kann, wird das diffusionsfähigere Pepton leicht resorbirt und in den Organen anscheinend zum Theile in Eiweiß zurückverwandelt, zum Theile zu Kohlendioxyd, Wasser, Harnstoff u. s. w. verbrannt. Man faßt die Peptone als Hydratationsproducte der Eiweißkörper auf, d. h. man glaubt, daß jene aus diesen durch Aufnahme der Elemente des Wassers entstehen. Die Peptonisirung geht unter dem Einflusse zweier im Magen von eigenen Drüsenorganen ausgeschiedener Stoffe vor sich: der Salzsäure, die sich im normalen Magensafte immer vorfindet, und des Pepsins, eines Fermentes, das selbst eiweißartiger Natur ist. Weder Salzsäure noch Pepsin vermögen die Peptonisirung für sich allein zu bewirken, wohl aber, wenn sie beide gemeinsam auf Proteïne einwirken.

Man unterscheidet folgende wichtigere Eiweißarten:

1. Das Eieralbumin. In Häuten eingeschlossen findet es sich im Hühnerei. Beim Schlagen des Eiweiß setzen sich die Häute ab und man erhält eine wässerige Lösung des Albumins, welche bei 72—73° alles Eiweiß in unlöslicher Form ausscheidet. Sowie es aus dem Ei gewonnen wird, ist dieses Eiweiß noch mit anderen Substanzen, namentlich Mineralsalzen gemengt. In diesem Zustande reagirt es schwach alkalisch infolge der Gegenwart von Alkaliphosphaten. Zur Isolirung der reinen Albuminsubstanz kann in ver-

schiedener Weise vorgegangen werden. Nach einer dieser Methoden wird die Hühnereiweißlösung bei 20° mit Magnesiumsulfat gesättigt, wobei ein begleitender Eiweißkörper, das Paraglobulin gefällt wird, dann durch Zusatz von Natriumsulfat bei 20° das Eiweiß zur Ausscheidung gebracht, wiederholt in Wasser gelöst und mit Natriumsulfat gefällt und schließlich die wässerige Lösung des letzterhaltenen Niederschlages zur Entfernung des Natriumsulfats der Dialyse unterworfen und bei 40—50° verdunstet. In diesem Zustande enthält das Hühnereiweiß 52·25 % Kohlenstoff, 6·90 % Wasserstoff, 15·25 % Stickstoff und 1·93 % Schwefel. Eine 1—3procentige Lösung dieses Albumins gerinnt bei 56°, eine concentrirtere Lösung bei höherer Temperatur. Es bildet Verbindungen mit Metallbasen. Von diesen mag die Calciumverbindung Erwähnung finden, weil auf ihrer Bildung die Verwendung von Eiweiß-Kalkgemengen als Kitte beruht. Im übrigen zeigt das Hühnereiweiß die allgemeinen Eiweißreactionen.

2., 3. und 4. Das Serumglobulin, das Blutfibrin und das Serumalbumin. Das Blut der Warmblüter enthält dreierlei Eiweißstoffe. Der eine in Verbindung mit dem rothen Blutfarbstoffe, dem Hämoglobin, bildet die rothen Blutkörperchen. Er wird als Serumglobulin bezeichnet. Ein anderer befindet sich, so lange die Thiere leben, im Blute im Zustande der Lösung; beim Absterben derselben oder wenn das Blut durch eine Wunde das Blutgefäßsystem verläßt, scheidet er sich unlöslich ab und wird in diesem unlöslichen Zustande Fibrin genannt. Man glaubt, daß das Fibrin vor seiner Ausscheidung nicht dasselbe ist wie nach derselben und nennt jene Eiweißsubstanz, die, im lebenden Blute enthalten, durch ihre Gerinnung zur Bildung des Fibrins führt, Fibrinogen. Die Abscheidung des Fibrins aus dem Blute wird durch Schlagen desselben mit einem Stabe oder mit Ruthen befördert. Das ausgeschiedene Fibrin bleibt dann an den Ruthen in elastischen Fasern, die von anhängenden Blutkörperchen roth gefärbt sind, hängen. Von dieser faserartigen Form der Abscheidung hat es auch seinen Namen.*) Das defibrinirte oder das von Fibrin befreite Blut scheidet bei längerem Stehen den Rest der Blutkörperchen als Bodensatz ab, während darüber eine gelbliche Flüssigkeit stehen bleibt, die den dritten Eiweißstoff des Blutes, das Serumalbumin, neben Salzen enthält. Zur Reinigung des Serumalbumins verfährt man so, wie dies beim Hühnereiweiß beschrieben wurde. Das Serumalbumin besitzt Eigenschaften, die denen des Hühnereiweißes sehr nahe kommen, so daß man beide für identisch hält. Es findet hauptsächlich in der Kattundruckerei als Bindemittel für die Farben Verwendung und wird daher aus dem in den Schlachthäusern abfallenden Blute im Großen gewonnen. Zu diesem Behufe wird das geronnene Blut zerschnitten und die Flüssigkeit von dem festen Theile, dem Blutkuchen, abgeseiht, um bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet zu werden. Es muß möglichst

*) fiber lateinisch, die Faser.

frei von Blutkörperchen sein, weil für Druckzwecke nur helle Sorten von Albumin begehrt werden. Den von der Flüssigkeit, dem Serum, getrennten Blutkuchen verwendet man bei der Fabrikation von Kunstdünger, Blutlaugensalz u. s. w.

5. Das Caseïn ist der Eiweißstoff in der Milch der Säugethiere oder richtiger, einer dieser Eiweißstoffe. Während Hühnereiweiß durch Erwärmen zum Gerinnen gebracht wird, coagulirt eine Caseïnlösung, wie sie in der Milch vorliegt, beim bloßen Erwärmen nicht, nur an der Oberfläche dieser Flüssigkeit scheidet sich beim Verdunsten in der Wärme die Proteïnsubstanz in Form der bekannten Haut ab. Hingegen wird das Caseïn durch Zusatz von Essigsäure oder anderer Säuren, namentlich in der Wärme, gefällt. Indes scheint sich die eiweißartige Substanz verschiedener Milcharten Säuren gegenüber nicht ganz gleich zu verhalten. Während beispielsweise der Käsestoff der Kuhmilch durch verdünnte Salzsäure vollständig niedergeschlagen wird, gelingt es nicht, durch dieses Mittel das in der Frauenmilch enthaltene Eiweiß ganz zu fällen, so daß die Existenz verschiedener Caseïnarten wahrscheinlich ist. Nach neueren Untersuchungen sind sogar in ein und derselben Milch eine ganze Anzahl verschiedener Eiweißstoffe vorhanden. Indes wollen wir dabei nicht verweilen, sondern nur kurz an dieser Stelle die wichtigsten wissenswerten Thatsachen, die sich auf die Milch, als Nahrungsmittel betrachtet, beziehen, mittheilen.

Die Milch enthält Milchzucker, Eiweißstoffe (eben jene, die man gewöhnlich als Caseïn bezeichnet), Salze in Lösung und daneben, nicht gelöst, sondern bloß in Form äußerst kleiner Tröpfchen fein vertheilt, das Butterfett. Infolge ihres Gehaltes an Dialkali- und Monoalkaliphosphaten besitzt die Milch sogenannte amphotere Reaction, d. h. sie verändert die Farbe sowohl von rothem als auch von blauem Lackmuspapier gegen Violett hin. Die Zusammensetzung speciell der Kuhmilch, wie auch jeder anderen, ist von einer ganzen Anzahl von Umständen, von der Race, von dem Alter, dem Gesundheitszustande der milchgebenden Thiere, der Jahreszeit, dem Futter, der Temperatur des Stalles u. s. w. abhängig.

Sie enthält im normalen Zustande 86—88 Procent Wasser, circa 3·5—4·2 Procent Fett, 2·5—4·8 Procent Caseïn, 4—5·8 Procent Milchzucker, 0·6—0·8 Procent Asche, also in der Regel ungefähr 10 Procent fester Bestandtheile und nicht unter 2 Procent Fett. Die Mittagsmilch ist gewöhnlich fettreicher als die Morgen- und Abendmilch. Das Fett der Milch, die Butter, enthält außer Oleïn, Palmitin und Stearin, den gewöhnlichen Fettbestandtheilen, als charakteristische Fettarten die Glycerinäther der Buttersäure (Butyrin), der Capronsäure (Caproïn) und der Caprylsäure (Caprylin). Die Asche enthält Chloride und Phosphate des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums und Spuren von Eisenverbindungen. Die Fettkügelchen in der Milch befinden sich in einem eigenthümlichen Zustande; sie bestehen aus flüssigem Fett, auch wenn die

Temperatur der Milch erheblich niedriger ist als die Erstarrungstemperatur der Butter. In diesem Zustande vereinigen sie sich miteinander nicht. Beim ruhigen Stehen der Milch scheiden sie sich oben als fettreichere Schichte, als Rahm, ab, ohne jedoch ineinander zu fließen, gerade so, als ob jedes einzelne Tröpfchen mit einer festen Hülle umgeben wäre, was jedoch, wie man jetzt weiß, nicht der Fall ist. Nur bei sehr starker Abkühlung erstarren diese Fetttröpfchen oder auch, wenn man sie anhaltend starken Erschütterungen aussetzt, wie dies beim Buttern geschieht. Einmal erstarrt, vereinigen sich die Fettpartikel zu größeren Klümpchen, eben der Butter. Die weiße, in dünnerer Schichte gegen einen schwarzen Hintergrund gesehen, bläuliche Farbe der Milch und ihre Undurchsichtigkeit hängt zum großen Theile von ihrem Gehalte an Fetttröpfchen ab. Auf Messung des Grades von Undurchsichtigkeit der Milch hat man eine Methode zur Beurtheilung eines etwaigen betrügerischer Weise vermehrten Wassergehaltes der Milch zu gründen versucht. Da aber die Undurchsichtigkeit der Milch nicht bloß von der Zahl der Fetttröpfchen, sondern auch von ihrer Größe, die von Fall zu Fall wechseln kann, abhängt, so liefert diese optische Milchuntersuchungs-Methode nur sehr unzuverlässige Resultate.

Es wurde bereits bemerkt, daß das Caseïn der Kuhmilch durch Säuren gefällt wird. Bleibt Milch durch längere Zeit stehen, so entsteht infolge eines Gährungsprocesses aus ihrem Michzucker Milchsäure, die ihrerseits in der angedeuteten Weise auf das Caseïn wirkt und so die Milch zum Gerinnen bringt. Tödtet man durch Erhitzen die Keime mikrokopischer Pilzarten, welche die Milchsäure- und andere Gährungen in der Milch hervorrufen — Sterilisiren der Milch — und verhindert durch einen keimfreien und keimdichten Verschluß das Eindringen neuer Keime aus der Luft, so erhält sich die Milch auch wochenlang unverändert. Diese Thatsache ist für die künstliche Ernährung von Säuglingen von außerordentlicher Wichtigkeit. Es genügt nicht, der Milch, die man ihnen verabreicht, durch passenden Zusatz von Wasser und Zucker eine der Frauenmilch ähnliche Zusammensetzung zu geben, es muß auch verhindert werden, daß mit der Nahrung krankheitserregende Pilze und deren Keime in den empfindlichen kindlichen Organismus gelangen. Dies geschieht am besten durch Anwendung von sterilisirter Milch. Aber nicht bloß für Säuglinge, sondern auch für Erwachsene kann der Genuß von Milch, wenn diese von kranken Thieren stammt, verderblich werden. So ist Typhus und Tuberculose erwiesenermaßen in nicht gerade seltenen Fällen durch Milch verschleppt worden. Daß in dieser Hinsicht abgekochte Milch vom hygienischen Standpunkte und bei Unkenntniß des Gesundheitszustandes des milchgebenden Thieres weniger bedenklich erscheint als im rohen Zustande genossene, braucht nach dem Gesagten kaum ausgeführt zu werden.

Kranke Milch von Kühen kann mitunter schon infolge ihrer äußeren Eigenschaften erkannt werden. Die rothe Milch stammt von Thieren, bei

welchen infolge entzündlicher Processe Blutandrang zum Euter stattgefunden hat und das Blut durch die unverletzten Blutgefäße hindurch gleichmäßig vertheilt in die Milch gelangt ist. Ist die Milch sonst weiß, zeigt aber blutige Streifen, so ist bloß beim Melken ein Blutgefäß des Euters zerrissen. Schleimige oder fadenziehende (lange) Milch soll nach der Ansicht einiger Physiologen durch die Gegenwart einer größeren Menge einer bestimmten Pflanzenart (Pinguicula) im Futter, nach der Ansicht anderer auf schleimiger Gährung des Milchzuckers und nach der Meinung dritter durch Fäulniß von Proteïnsubstanzen entstehen. Der Rahm solcher Milch läßt sich in lange Fäden ziehen. Sehr häufig trifft man blaue Milch an. Die Ursache dieser Erscheinung steht nicht ganz fest, doch dürfte sie mit der Vegetation bestimmter Pilzarten in solcher Milch zusammenhängen. Daß mikroskopische Pilze, die auf Brod, Kartoffeln u. dgl. entweder freiwillig wuchern oder cultivirt werden, rothe und blaue Farbstoffe als Producte ihres Stoffwechsels erzeugen, ist ja eine den Bakteriologen wohlbekannte Thatsache. Auch die Fähigkeit der blauen Milch, gesunde anzustecken, spricht für den bakteriologischen Ursprung dieser Milchkrankheit. Sonstige schlechte Beschaffenheit der Milch ist meist auf unrationelle Haltung des Milchviehes zurückzuführen.

Die Milch, die den Consumenten namentlich größerer Städte geboten wird, ist nur zu oft verfälscht. Die am häufigsten vorkommende Fälschung besteht im Zusatze von Wasser. Seine Gegenwart ist mit Hilfe der Milchwage oder des Lactodensimeters leicht zu ermitteln. Das in Figur 253 abgebildete Instrument ist nichts anderes als ein Aräometer. Es enthält auf der mittleren Theilung die zweite und dritte Decimalstelle des specifischen Gewichtes der Milch, auf der rechten Seite die Zahlen 0·1, 0·2 u. s. w. und die Bezeichnung »nicht abgerahmte Milch«, auf der linken Seite sind dieselben Zahlen, aber in anderer Höhe angebracht und die Bezeichnung »abgerahmte Milch« zu ersehen. Das specifische Gewicht der nicht entrahmten Milch ist infolge ihres größeren Gehaltes an specifisch leichterem Fett geringer als das der entrahmten. Es beträgt im normalen Zustande 1·029—1·034. Das Instrument würde daher bis zur Ziffer 34—29 in die Milch einsinken, wenn sie nicht entrahmt und nicht mit Wasser verdünnt wäre. Sänke das Lactodensimeter bis zur Ziffer 25 in die nicht entrahmte Milch ein, so hätte man auf der rechten Seite die nächststehende Zahl abzulesen, also 0·2 und hätte darunter zu verstehen, daß 0·2 dieser Milch aus zugesetztem Wasser bestehen. Das specifische Gewicht der abgerahmten Milch beträgt normal 1·0325—1·037. Liegt demnach eine solche Milch vor und die Milchwage sinkt in derselben bis höchstens zur Ziffer 32 ein, so darf sie als nicht verdünnt angesehen werden. Fällt das Niveau der Milch z. B. mit der Ziffer 24 des freischwimmenden Instrumentes zusammen, so findet man auf der linken Seite die Angabe 0·3, d. h. 0·3 der Milch bestehen aus zugesetztem Wasser. Auf die nothwendigen Vorsichten,

die der richtige Gebrauch der Milchwage voraussetzt, kann hier nicht näher eingegangen werden. Es ist jedoch klar, daß richtig nur dann abgelesen werden kann, wenn man weiß, ob die Milch abgerahmt ist oder nicht. Dies erfährt man, wenn sonst keine verläßliche Angabe darüber vorliegt, am besten durch eine Fett- oder Rahmbestimmung.

Gute ganze Milch soll im Minimum 3 Procent Fett, die Marktmilch, gewöhnlich ein Gemisch von halbabgerahmter Abendmilch und ganzer

Fig. 253.

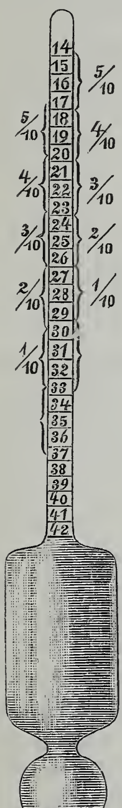


Fig. 254.

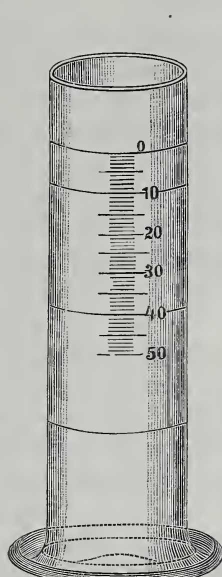
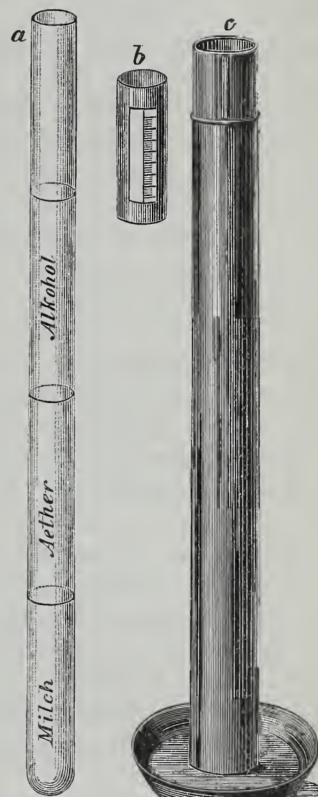


Fig. 255.



Morgenmilch, 2·5 Procent enthalten. Enthält sie erheblich weniger, so ist sie entweder abgerahmt und muß dann, mit der Milchwage untersucht, ein höheres specifisches Gewicht zeigen als gute »ganze« Milch oder normale Marktmilch. Zeigt sie aber im Gegensatze zu dieser berechtigten Forderung ein geringeres specifisches Gewicht, so ergibt die Ablesung auf der linken Seite der Milchwage die Menge des betrügerischer Weise zugesetzten Wassers. Statt der Fettbestimmung, d. i. der Ermittlung des Gewichtes trockenen Fettes in 100 Theilen der Milch, nimmt man wohl auch die Bestimmung

der Rahmmenge, die sich innerhalb 24 Stunden bei mittlerer Temperatur abscheidet, vor. Die Rahmbestimmung gibt einen weniger zuverlässigen Maßstab für die Beurtheilung der Milch als die Fettbestimmung. Indes ist sie bequemer und leichter auszuführen als diese.

Man bedient sich zur Ermittelung des Rahmgehaltes des in Figur 254 abgebildeten Chevalier'schen Cremometers. Derselbe besteht aus einem Glascylinder, der bis zu der mit 0 bezeichneten Marke 100 Kubikcentimeter faßt. Jeder Theilstrich der unterhalb 0 angebrachten Theilung bedeutet $^1/_2$ Kubikcentimeter. Die schaumfreie, bis zum Theilstriche 0 eingefüllte Milch bleibt bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen, worauf man den Theilstrich abliest, mit welchem das untere Niveau der sich scharf abgrenzenden Rahmschichte zusammenfällt. Gute nicht abgerahmte Milch soll eine 10—14 Theilstrichte hohe Rahmschichte bilden. Aus der Anzeige des Cremometers läßt sich auch leicht annähernd der wirkliche Fettgehalt ermitteln, da je 3·2 Theilstrichen 1 Procent Fett entspricht.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch wird ein bestimmtes Volum, gewöhnlich 10 Kubikcentimeter Milch unter Zusatz der circa 20fachen Menge gebrannten Gypses auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, mit Aether derart extrahirt, daß das ganze Fett frei von allen anderen Bestandtheilen der Mischung in das Lösungsmittel übergeht, der Aether verdampft und der bei 100° getrocknete Abdampfrückstand als Fett gewogen. Dies ist die gewichtsanalytische Methode, welche die genauesten Resultate liefert. Weniger genau, wenn auch rascher und unter Voraussetzung geringerer Uebung ausführbar, ist die Fettbestimmung vermittelst des Lactobutyrometers von Marchand und Salleron (Fig. 255). Das Geräth besteht aus einer Glasröhre (a), welche von 10 zu 10 Kubikcentimeter mit einer Marke versehen und selbstverständlich auf einer Seite geschlossen ist. Der der offenen Seite zunächst liegende Abschnitt der Röhre trägt eine auf Messing gravirte, verschiebbare $^1/_{10}$-Kubikcentimetertheilung (b). Außerdem ist ihm ein blecherner, unten geschlossener Cylinder beigegeben, an dem unten eine kleine Tasse zur Aufnahme von Spiritus angelöthet ist, der, angezündet, zur Erwärmung des in der Blechröhre während der Probe befindlichen Wassers auf 40° Celsius dient. Man füllt die Milch schaumfrei bis zur untersten Marke, fügt 3—5 Tropfen Essigsäure oder 2—3 Tropfen Natronlauge zu, und dann Aether bis zur mittleren Hauptmarke, verschließt mit einem guten Korke und schüttelt, bis das Ganze eine gleichförmige Masse bildet, und fügt dann bis zur obersten Marke 90procentigen Alkohol hinzu und mischt wieder. Nun senkt man den verschlossenen Cylinder in das 40° warme Wasser ein und beobachtet nach einiger Zeit die Höhe der gelblichen, öligen Schichte, bestehend aus Aether und alkoholhältigem Fett, die sich zu oberst in der Röhre abgeschieden hat. Zur Messung dieser Schichte verschiebt man die Messingscala so, daß ihr oberster Theilstrich mit dem oberen Niveau der Fettschichte zusammenfällt, und liest an dieser Scala die untere Begrenzung

der Fettschichte ab. Die Theilung fängt oben nicht mit 0, sondern mit 12·5 an, weil bei diesem Verfahren pro Liter 12·5 Gramm in Lösung bleiben, aber doch mitgerechnet werden müssen. Sie ist dann weiter bis 95 fortgesetzt. Der Zwischenraum zwischen je zwei Theilstrichen bedeutet je 1 Gramm Fett für je 1 Liter Milch.

Bei genaueren Milchanalysen wird der Wasser-, Fett-, Caseïn-, Milchzucker- und Aschengehalt, sowie mitunter die nähere Untersuchung der Asche theils gewichtsanalytisch, theils wie beim Zucker in genauer Weise maßanalytisch festgestellt.

Außer Wasser sollen angeblich die Händler Stärke, Mehl, Zucker, Eiweiß, zerrührtes Kalbshirn, Kochsalz, Gyps u. dgl. der Milch beimischen, um ihr, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden ist, ein höheres specifisches Gewicht und dickere Consistenz zu verleihen. Doch kommen derartige Verfälschungen verhältnißmäßig selten vor, da sie ja, um nicht auffallend zu werden, mit großem Raffinement und Sachkenntniß vorgenommen werden müßten, wie man sie bei kleinen Milchhändlern wohl nie findet, oder aber, weil bei größeren Milchwirtschaften zahlreiche Personen an der Mitwissenschaft derartiger Manipulationen theilnehmen müßten und der Betrug zu bald offenkundig würde.

Bekanntlich wird nicht bloß die Milch als solche, sondern das aus ihr abgeschiedene Fett als Butter, das mit dem ganzen oder einem Theile des Fettes vermengte Caseïn, im frischen Zustande (Quark) oder als mehr oder weniger alter Käse genossen und endlich auch die von Fett und Caseïn befreite Milchflüssigkeit, die Molke, theils als solche consumirt, theils auf Milchzucker verarbeitet.

Die **Butter** ist nicht reines Fett, sondern enthält im Durchschnitte 14 Procent Wasser, 83 Procent Fett, 0·90 Procent stickstoffhältiger Substanz (Caseïn), 0·70 Procent Milchzucker und 1·2 Procent Salze. Ein höherer Gehalt an Wasser und Caseïn hat das rasche Ranzigwerden der Butter, d. i. die Bildung von freien Fettsäuren zur Folge. Um die Butter haltbarer zu machen, pflegt sie mit 25—30 Gramm Salz pro Kilo versetzt zu werden; doch geschieht dies nur bei geringeren Buttersorten und in Süddeutschland überhaupt nicht.

Als Verfälschung der Butter muß das Färben derselben, besonders aber der Zusatz von Buttermilch, Getreidemehl, Kartoffelbrei und fremden Fetten angesehen werden. Durch das Färben soll sie ein besseres Aussehen bekommen und dadurch einen höheren Preis erzielen. Die anderen obengenannten Zusätze sind geradezu betrügerisch, und wenn es sich nicht um fremde Fette handelt, durch die Analyse verhältnißmäßig leicht zu ermitteln, indem man den Wasser-, Fett-, Stickstoff- und Aschengehalt mit der normalen Zusammensetzung guter Butter vergleicht.

Handelt es sich um die Entdeckung eines Zusatzes von fremdem Fett, so genügt es nicht, die Menge des Fettes zu bestimmen, es muß dasselbe

auch auf seine verschiedenen Qualitäten geprüft werden, d. h. es muß auf seinen Schmelzpunkt, sein specifisches Gewicht, die Menge der daraus durch Verseifung u. s. w. zu erhaltenden unlöslichen Fettsäuren und die Menge der flüchtigen Fettsäuren, die daraus zu gewinnen sind, untersucht werden.

Der Schmelzpunkt guter, frischer Kochbutter liegt bei 31—31·5°, der Erstarrungspunkt bei 19—20° Celsius. Alle anderen Fettarten, ausgenommen die Kunstbutter, schmelzen und erstarren bei merklich höheren Temperaturen Das specifische Gewicht der geschmolzenen wasserfreien Butter beträgt bei 37·8° Celsius 0·911—0·913. Die specifischen Gewichte anderer Fettarten sind merklich niedriger. Der Gehalt an unlöslichen Fettsäuren beträgt 87·5—88 Procent, der der anderen thierischen Fette, die zur Butterfälschung verwendet werden, hingegen 95·5 Procent. Hat man in einer untersuchten Butter mehr als 88 Procent Fettsäure vorgefunden, so berechnet sich die Menge des fremden Fettes in Procenten nach der Formel $x = (m - 88)\ 12·5$, worin m den vorgefundenen Gehalt an Fettsäuren bedeutet. Von flüchtigen Fettsäuren ist in 0·5 Gramm reinen Butterfettes so viel enthalten, als durch 14 Kubikcentimeter $^1/_{10}$-Normallauge neutralisirt wird. Alle anderen Fettarten verbrauchen zur Neutralisation der flüchtigen Fettsäuren bei weitem weniger Lauge. Butter z. B., welche nur 10 Kubikcentimeter Lauge zur Neutralisation der aus $^1/_2$ Gramm gewonnenen flüchtigen Fettsäuren erfordert, muß schon als verfälscht betrachtet werden.

Unter Kunstbutter versteht man ein Fettgemenge, welches der Hauptsache nach aus Oleomargarin und Kuhmilch besteht. Das Oleomargarin wird durch Pressen von Rindstalg, als bei 25° Celsius flüssiger Antheil desselben, gewonnen. Zu je 50 Kilo flüssigem Oleomargarins werden 25 Liter Kuhmilch und 25 Liter Wasser hinzugefügt und nun so behandelt, wie Kuhmilch beim Buttern, schließlich abgekühlt, Butterfarbe, Buttersäureäther und als Riechstoff eine Spur Cumarin hinzugefügt. Kunstbutter soll im Aussehen und im Geschmacke bei richtiger Zubereitung der gewöhnlichen Kuhbutter angeblich sehr nahe kommen. Ihr Verkauf unter der Marke »Butter« wird jedoch mit Recht, da sie ja eine minderwertige Waare ist, als Betrug angesehen.

Die Bereitung des Käses ist eine sehr einfache. Durch Zusatz von Labflüssigkeit, Labpulver oder zerschnittenem Kälbermagen wird bei 31—35° Celsius das Caseïn innerhalb einer halben Stunde zur Gerinnung gebracht. Das wirksame Princip des Labs ist ein Ferment, welches von den Drüsen des vierten Kälbermagens abgeschieden wird und die Fähigkeit besitzt, gelöstes Caseïn in seine unlösliche Form überzuführen. Wenn man frischen oder getrockneten Kälbermagen mit Wasser extrahirt, so geht das Ferment in Lösung, und man erhält so die Labflüssigkeit, deren man sich in den Käsereien bedient. Selbstverständlich kann man sich des Kälbermagens selbst gerade so bedienen wie der Labflüssigkeit, indes zieht

man diese meist vor. Hat sich das Gerinnsel zu Boden gesetzt, so läßt man die überstehende Molke abfließen, knetet die Ausscheidung mehrmal mit frischem Wasser durch und preßt in Säcken aus grober Leinwand den letzten Rest der Flüssigkeit ab, zerkleinert den Quark mit der Hand oder der Käsemühle, setzt 2·5 Procent Kochsalz hinzu, gibt dem Producte die gewünschte Form, preßt noch etwa 12 Stunden lang, trocknet während 14 Tagen unter täglichem Umwenden auf Brettern und läßt den Käse schließlich in den Käsekellern reifen, was mindestens sechs Wochen, meist aber längere Zeit in Anspruch nimmt. Man gewinnt aus 9—14 Litern Milch 1 Kilo Käse. Der Handelskäse ist immer aus süßer Milch bereitet, Hauskäse, welcher weniger haltbar zu sein braucht, kann auch aus saurer Milch gewonnen werden, das ist aus solcher, in welcher durch eingetretene Milchsäuregährung ein Theil des Milchzuckers bereits in Milchsäure übergegangen ist. Die Milchsäure bewirkt auch ohne Zusatz von Lab die Gerinnung des Caseïns. Um es besser abzuscheiden, braucht die geronnene Milch bloß auf 30—50° Celsius erwärmt zu werden. Da das Caseïn beim Herausfallen aus der Milch sowohl noch vorhandenes Fett als auch Milchzucker in geringer Menge und einen Theil der Salze mitreißt, sind alle diese Stoffe auch im Käse enthalten.

Je nach der Art des Salzens, Würzens, Formens, Pressens und Reifens wird eine große Zahl von Käsesorten unterschieden. Sie zerfallen in zwei große Gruppen, den Weich- und den Hartkäse. Ersterer wird durch Gerinnung bei niedrigerer Temperatur und geringerer Pressung, letzterer bei Gerinnung der wärmeren Milch und stärkerer Pressung gewonnen.

Von der größten Bedeutung für die Qualität des Käses ist das Reifen. Dieser Proceß besteht in einer Veränderung des Caseïns infolge der Vegetation bestimmter Pilzarten. Der Unterschied im Geschmacke und sonstigen Eigenschaften verschiedener Käsesorten ist theils darauf zurückzuführen, daß der Reifungsproceß mehr oder minder weit vorgeschritten ist, theils darauf, daß er durch von einander verschiedene Pilzarten hervorgerufen wurde. Diese Pilze einer jeden Käsesorte lassen sich cultiviren und wandeln Quark beliebiger Provenienz in jene Käseart um, für welche sie charakteristisch sind. Es braucht kaum gesagt zu werden, daß jene Geschmacksnuancen und sonstige Eigenschaften, die von dem verschiedenen Wasser-, Salz-, Fettgehalte des Quarkes herrühren, sich dabei immer nebenher geltend machen.

Der frische Käse reagirt sauer, nimmt während des Reifens allmählich an Säure ab und wird schließlich im überreifen Zustande infolge der Bildung von Ammoniak und organischer Basen sogar alkalisch. Da Caseïn in Ammoniak löslich ist, fließen seine festen Partikelchen in dem Maße, als die Ammoniakbildung vorschreitet, ineinander und der Käse bekommt ein durchscheinendes Aussehen, er wird speckig. Diese Veränderung schreitet von außen

nach innen vor. Außerdem verliert der Käse während des Reifens beträchliche Mengen Wasser.

Zum Färben von Käse bedient man sich alkalischer Extracte des Orleans, Safrans und speciell zum Grünfärben der gepulverten Salbeiblätter.

In Bezug auf Nährwert steht der Käse dem Fleische nicht nach, manche Fleischwaaren, so z. B. die mitunter sehr wasserreichen Würste übertrifft er um das 2—3fache ihres Nährwertes. Die Ansicht, daß der Käse schwerer verdaulich sei als das Fleisch, ist nicht gerechtfertigt. Wenn sich hier ein Unterschied bemerkbar macht, so ist dieser darauf zurückzuführen, daß sich Käse schlechter kauen läßt als Fleisch und daher in minder fein vertheiltem Zustande in den Magen gelangt.

Den Handelskäse unterscheidet man gewöhnlich als fetten, halbfetten und mageren Käse. Der erste wird aus ganzer, der zweite aus halbabgerahmter, der dritte aus abgerahmter Milch erzeugt. Zu den Fettkäsen gehört der Eidamer-, Schweizer-, Limburger-, Chester-, Stilton-Käse, Fromage de Bri u. s. w. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Fettkäses weist im Mittel 36% Wasser, 27% Caseïn, 30% Fett, 2—3% Milchzucker und sonstige Stoffe und 4% Salze auf. Von denselben Substanzen enthält in gleicher Reihenfolge halbfetter Käse im Durchschnitte: 47, 28, 20, 3, 3%. — Der Magerkäse: 48, 33, 8, 7 und 4%. Fettkäse ist daher nahrhafter als halbfetter und magerer.

5. Die Muskelfaser (im veränderten Zustande als Muskelfibrin oder Syntonin bezeichnet) bildet neben Wasser, Fett und Salzen den Hauptbestandtheil des Fleisches, wenn wir von den geringen Mengen anderer Eiweißsubstanzen im Fleische, sowie von gewissen stickstoffhältigen Verbindungen, die nicht in die Gruppe der Proteïne gehören und die im »Fleischextracte« in concentrirter Form vorliegen, absehen. Der Gehalt des Fleisches an Muskelfaser, nach Entfernung des eingelagerten Fettes, beträgt bei Säugethieren 15—18, bei Vögeln 13—18, bei Fischen 11—13%. Diese Eiweißsubstanz ist wie alle anderen im Verdauungssafte, aber auch in verdünnter Salzsäure löslich. Die Salzsäurelösung gerinnt bei der Neutralisation zu einer Gallerte, die sich in Alkalien löst und beim Kochen wie Hühnereiweiß gerinnt. Während bei der Muskelfaser des Ochsen und des Huhnes durch Salzsäure vollständige oder fast vollstandige Lösung bewirkt wird, bleibt vom Kalbfleisch mehr als die Hälfte ungelöst zurück. Die von der Salzsäure veränderte Muskelfaser ist das Syntonin oder Muskelfibrin. Eine zweite unlösliche Substanz der Muskeln ist das sogenannte Bindegewebe, dessen Menge ungefähr 2—6% beträgt. Es dient gewissermaßen als Bindemittel für die einzelnen Muskelfasern. Da es sich bei anhaltendem Kochen zu einer Flüssigkeit löst, die beim Erkalten gallertig erstarrt und die Eigenschaften einer Leimlösung zeigt, rechnet man das Bindegewebe

zu jener Classe von Proteïnen, welche gewöhnlich als leimgebende Stoffe zusammengefaßt werden.

Von wasserlöslichen Substanzen enthält das Fleisch ein dem Hühnereiweiß ähnliches Proteïn im Betrage von 0·6—4·06%, eine sehr geringe Menge eines caseïnartigen Eiweißstoffes und außerdem jene Substanzen, die das Liebig'sche Fleischextract ausmachen: Creatin, $C_4 H_9 N_3 O_2$, circa 0·2%, Creatinin, $C_4 H_7 N_3 O$, Hypoxantin, $C_5 H_4 N_4 O$, Xantin, $C_5 H_4 N_4 O_2$, Carnin, $C_7 H_8 N_4 O_2$, Harnsäure, $C_5 H_4 N_4 O_3$, Harnstoff, $CO N_2 H_4$, sämmtlich noch in weit geringerer Menge als das Creatin. Man bezeichnet die aufgezählten, von Eiweiß verschiedenen Stoffe, ausgenommen die beiden letzten, als Fleischbasen. Sie besitzen an sich nicht den geringsten Nährwert, wohl aber einen die Nerven erregenden Einfluß, der für die Ernährung wie es scheint sehr förderlich ist. Die Anwendung dieser Erfahrung auf die Wertschätzung der diversen Fleischextracte liegt auf der Hand. Von den Fleischbasen sind einige wie das Creatin und Creatinin als Abkömmlinge des Guanidins zu betrachten. Das Guanidin aber ist Harnstoff, $CO<\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix}$, in welchem der Sauerstoff durch die zweiwertige Imidgruppe NH ersetzt erscheint. Seine Formel ist demnach $C\,NH<\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix}$.

Das Creatin wird als Methylguanidinessigsäure,

$$NH{=}C<\begin{matrix}NH_2\\N<\begin{matrix}CH_3\\CH_2\,COOH,\end{matrix}\end{matrix}$$

angesehen. Das Creatinin ist ein Anhydrid dieser Substanz von der Formel

$$NH{=}C<\begin{matrix}NH-CO\\ \quad\;|\\N-CH_2\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

Außer dem zwischen den Muskelfasern eingelagerten Fett enthält das Muskelfleisch selbst noch eine geringe Menge von solchem etwa 0·5—2·5%.

Der Fleischsaft reagirt sauer, hauptsächlich von Milchsäure sowie von Spuren Ameisen-, Essig- und Buttersäure. Eigenthümlich ist, daß die Menge der Milchsäure im ausgeruhten Muskel merklich geringer ist, als in dem durch Arbeit ermüdeten.

Die Menge der salzartigen und mineralischen Bestandtheile des frischen Fleisches schwankt zwischen 0·8—1·8%. Die Hauptmenge derselben besteht aus Kaliumphosphat (circa 85%), ferner aus untergeordneteren Mengen

der Phosphate, Sulfate und Chloride des Natriums, Calciums, Magnesiums und des Eisens.

Die nachfolgende Zusammenstellung gibt ein Bild der Gesammtzusammensetzung des von eingelagertem Fett befreiten frischen Muskelfleisches:

Wasser		75— 77%
Stickstoffhältige Bestandtheile	Muskelfaser	13— 18 »
	Leimgebendes Gewebe	2— 5 »
	Lösliches Albumin	0·6— 4 »
	Creatin	0·07—0·34 »
	Hypoxantin oder Sarkin	0·01—0·03 »
	Creatinin, Xantin, Harnsäure	unbestimmbar.
Fett		0·5— 2·5%
Stickstofffreie Substanzen	Milchsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure	unbestimmbar
	Glycogen, ein stärkeähnliches Kohlehydrat	0·3— 0·5%
Salze		0·8— 1·8 »

Wird feingehacktes Fleisch mit kaltem Wasser extrahirt, so gehen bis auf Muskelfaser, Bindegewebe und Fett alle anderen Stoffe, die man deshalb als Extractivstoffe bezeichnet, das lösliche Albumin mit eingeschlossen, in Lösung. Durch kochendes Wasser lösen sich dieselben Körper, nur das lösliche Albumin gerinnt und wird unlöslich. Dafür wird Bindegewebe als Leim von kochendem Wasser aufgenommen. Durch heißes Wasser wird das Fett verflüssigt und geht dann in Form von Tröpfchen in die Fleischbrühe über. Daraus ergibt sich wenigstens qualitativ die Zusammensetzung der im Haushalte bereiteten gewöhnlichen Fleischsuppen. Die Menge der in den Suppen enthaltenen löslichen Fleischbestandtheile hängt nicht bloß von der Quantität des Fleisches und des zugesetzten Wassers, sondern auch von der Art der Zubereitung ab. Wird das mit kaltem Wasser übergossene Fleisch allmählich zum Sieden erhitzt, so hat das Lösungsmittel Zeit, ins Innere der Fleischstücke einzudringen und sie vollständiger der löslichen Substanzen zu berauben. Die Suppe wird in dem Maße kräftiger, als das Fleisch infolge des Verlustes seiner löslichen Bestandtheile saftloser wird. Ist während des Erhitzens die Temperatur bis auf 70° angestiegen, so scheidet sich das in Lösung gegangene Albumin wieder aus und wird während des schließlich eintretenden Kochens des Wassers durch die Dampfblasen als graue schaumige Masse an die Oberfläche der Flüssigkeit getrieben. Gewöhnlich wird dieser

Schaum abgeschöpft, obzwar man sich dadurch eines Theiles des Nährwertes des Fleisches begibt. Wird das Fleisch in das bereits siedende Wasser gebracht, so gerinnt an seiner Oberfläche sofort das lösliche Albumin und bildet so eine Hülle, die das Eindringen des Wassers ins Innere der Fleischstücke hindert. Die Suppe wird schwach, das Fleisch aber bleibt schmackhafter, als wie wenn es mit dem kalten Wasser auf den Herd gestellt worden wäre. Wird endlich das Fleisch, sei es für sich der trockenen Hitze ausgesetzt (gebraten) oder nur unter Zusatz geringer Wassermengen erhitzt (gedünstet), oder auch in Fett geschmort, so bleiben ihm seine sämmtlichen löslichen Bestandtheile erhalten. Dies ist der unbewußte Grund, der die meisten Menschen das so zubereitete Fleisch dem gekochten vorziehen läßt.

Es dürfte hier am Platze sein, wenigstens mit einigen Worten des Fleischextractes, dessen man sich in immer zunehmendem Maße in vielen Haushaltungen bedient, zu gedenken. Nachdem er den förderlichen Einfluß der Fleischbrühe auf die Ernährung fleischfressender Thiere und der Menschen festgestellt, regte Liebig zu Beginn der fünfziger Jahre die Nutzbarmachung des unermeßlichen Hornviehstandes der südamerikanischen Prairien zur Herstellung von Fleischextract an. Nachdem in der Münchener Hofapotheke die Versuche zur Darstellung des Fleischextractes im Großen (1852) beendigt waren, wurde die Fabrikation desselben bald darauf in Fray-Bentos, nach Liebig's Angaben, später in Montevideo nach dem Verfahren von Buschenthal im größten Maßstabe in Angriff genommen. In Fray-Bentos allein werden für die Fabrikation gegenwärtig gegen 200.000 Stück Rinder jährlich consumirt.

Die Darstellung besteht wesentlich in der Extraction des möglichst mageren zerkleinerten Fleisches mit kaltem Wasser und Concentriren des fettfreien Extractes bis zur dunkelbraunen weichen Masse. Das nach Buschenthal dargestellte Extract ist mit dem Liebig'schen so ziemlich identisch.

Man benöthigt zu einem halben Liter Wasser etwa 15 Gramm Fleischextract, um eine wohlschmeckende Suppe zu erhalten. Der Preis von $^1/_2$ Liter Extractsuppe stellt sich auf beiläufig 4 Pf. Aus je einem Stück Vieh werden bloß 5 Kilo Fleischextract gewonnen. Es ist daher begreiflich, daß diese Fabrikation nur an Orten gedeihen kann, wo der Preis des Viehes ein außerordentlich niedriger ist.

Guter Fleischextract soll in 8procentigem Alkohol zu mehr als 60% löslich sein, sein Wassergehalt circa 16, sein Stickstoffgehalt etwa 10 und der Aschengehalt 18—20% betragen.

Mitunter kommt Fleischextract in den Handel, der nicht aus reinem Rindfleisch, sondern unter Zusatz von Schaffleisch hergestellt wurde. Dies soll angeblich bei australischem Producte der Fall sein. Ein solcher Zusatz

verräth sich jedoch durch den charakteristischen Geschmack des Schaffleisches.

Von den verschiedenen Methoden der Fleischconservirung wurde bereits früher gesprochen. Es erübrigt uns noch, dem Leser einen Vergleich in der Zusammensetzung und des Wertes verschiedener Fleischsorten durch nachfolgende Zusammenstellung zu ermöglichen. Für die Beurtheilung des Nährwertes ist bei Fleisch hauptsächlich der Eiweißgehalt zu berücksichtigen. Die Zahlen in der Tabelle beziehen sich auf das Fleisch in frischem Zustande.

Bezeichnung der Fleischwaare	Wasser	Eiweiß	Fett	N freie Extractstoffe	Asche	Verhältniß der N freien zur N hältigen Substanz = 1:	Nährgeldwert pro 1 Kilo in Pfennigen
Ochsenfleisch, sehr fett	54·76	16·93	27·23	—	1·08	2·8	156
» mittel fett	72·25	21·39	5·19	—	1·17	0·4	138·7
» mager	76·71	20·61	1·50	—	1·18	0·2	126·7
» Herz	70·08	21·51	7·47	0·16	9·78	0·6	144·2
» Lunge	81·03	12·37	2·46	0·21	3·93	0·3	79·3
» Leber	72·02	19·59	5·60	1·10	1·69	0·5	129·8
» Milz	75·71	19·87	2·55	0·17	1·70	0·2	124·5
» Knochenmark	3·49	1·30	92·53	—	2·68	124·5	192·9
Kuhfleisch, mager	76·35	20·54	1·78	—	1·32	0·1	126·8
Kalbfleisch, fett	72·31	18·88	7·41	0·07	1·33	0·7	128·2
» mager	78·82	19·86	0·82	—	0·50	0·1	120·8
» Niere	72·85	22·13	3·77	—	1·25	0·3	140·3
» Leber	72·80	17·66	2·37	5·47	1·68	0·5	117·3
Hammelfleisch, halbfett	75·99	18·11	5·77	—	1·33	0 6	120·2
Schweinefleisch, fett	47·40	14·54	37·34	—	0·72	4·5	161·9
» mager	72·57	19·91	6·81	—	1·10	0·6	133·1
» Niere	74·20	18·14	6·69	—	0·97	0·6	122·2
Stockfisch, trocken	10·60	77·90	0·36	1·62	1·52	0·0	470·1
» gesalzen	47·03	31·39	0·38	—	21·20	0·0	189·1
Häring, eingemacht	48·05	19·21	14·69	1·27	16·78	1·4	146·2
Karpfen	76·97	20·61	1 09	—	1·33	0·1	125·8
Austern	89·69	4·95	0·37	2·62	2·37	0·7	33·6
Caviar	45·05	31·90	14·14	—	8·91	0·8	219·7
Hasenfleisch	74·16	23·34	1·13	0·19	1·18	0·1	142·5
Huhn, mager	26·22	19·22	1·42	1·27	1·37	0·2	122·7
Rauchfleisch vom Ochsen	47·68	27·10	15·35	—	10·59	1·0	203·3
Schinken, geräuchert	27·98	23·97	36·48	1·5	10·07	2·7	218·6
Cervelatwurst	37·37	17·64	39·76	—	5·44	3·9	185
Blutwurst	49·93	11·81	11·48	25·09	1·69	3·8	100·1

Hierzu ist noch Folgendes zu bemerken. Bei Berechnung des Nährgeldwertes ging J. König, dem wir diese Tabelle verdanken, von der An-

nahme aus, daß Eiweiß und Fett im Körper vollständig ausgenützt werden, und daß in Bezug auf den Ernährungseffect 170 Theile Stärke oder anderer Nfreier Extractstoffe 100 Theilen Fett gleichwertig sind, wie dies aus den Untersuchungen von Pettenkofer und Voit in München hervorgeht. Nach dem damaligen Marktpreise von Schweineschmalz und mittelfettem Rindfleisch berechnen sich die Kosten von 1 Kilo Eiweiß zu 6, von 1 Kilo Fett zu 2 und von 1 Kilo Nfreier Extractstoffe, meist Kohlehydrate, zu 1·2 Mark. Den Nährgeldwert eines bestimmten Nahrungsmittels findet man daher, indem man auf Grund dieser Zahlen den Wert der einzelnen Nahrungsstoffe, die in einem Kilo des Nahrungsmittels enthalten, sind berechnet und summirt. Diese Zahlen haben nicht absoluten Wert, da sie von den jeweiligen Marktpreisen abhängen, wohl aber können sie dazu dienen, den Nährgeldwert der einzelnen Nahrungsmittel unter einander zu vergleichen. Wir ersehen beispielsweise aus der Tabelle, daß der Nährgeldwert der Cervelatwurst von dem gewöhnlichen Marktpreise derselben, der Jedermann bekannt ist, um mehr wie das Doppelte übertroffen wird und daß hingegen der Rindfleischpreis seinem Nährgeldwerte ziemlich nahe kommt. Der Marktpreis der Austern beträgt ungefähr das 70fache seines Nährgeldwertes, der des Caviars beiläufig das dreifache. Hingegen übertrifft der Nährgeldwert des eingemachten Härings seinen Marktpreis um $^1/_3$, der des Stockfisches um das $3^1/_2$fache. Aehnliche Tabellen sind von König und von anderen Nahrungsmittelchemikern für so ziemlich sämmtliche bei uns gebräuchliche Nahrungsmittel ausgearbeitet worden und sind in anschaulicher Darstellung für Jeden, der sich dafür interessirt, zu einem billigen Preise zugänglich. Derartige Berechnungen sind namentlich für die Massenernährung, etwa in der Armee, der Volksküche u. s. w. von großer Bedeutung.

Allerdings genügt es nicht bloß, die Zusammensetzung und den Nährgeldwert der einzelnen Nahrungsmittel zu kennen, man muß auch ein Urtheil über das durchschnittliche Nahrungsbedürfniß der zu ernährenden Menschen haben. Dahin zielende Versuche wurden zuerst von den Münchener Physiologen Pettenkofer und Voit angestellt und später auch an anderen Orten vielfach wiederholt und weitergeführt. Wir würden uns von dem diesem Werke gesteckten Ziele zu sehr entfernen, wollten wir auf die Einzelheiten dieser Untersuchungen, so lehrreich sie an und für sich sein mögen, eingehen. Es genügt für unsere Zwecke, das Endergebniß derselben anzuführen. Ein erwachsener gesunder Mann braucht bei mittlerer Arbeit pro Tag 119 Gramm Eiweiß, 56 Gramm Fett, 500 Gramm Kohlehydrate und circa 3 Liter Wasser. Das Verhältniß der stickstoffhältigen zu den stickstofffreien Nährstoffen ist wie 1 : 5. Diese Nährstoffe können, da sie auch in pflanzlichen Nahrungsmitteln enthalten sind, dem Organismus durch Vegetabilien zugeführt werden; für die Kohlehydrate ist dies sogar absolut nöthig, da die animalischen Nahrungsmittel von diesen zu wenig enthalten. Wollte man den ganzen Eiweißbedarf durch Vegetabilien decken, so würde

man, entsprechend ihrem geringen Gehalte an Proteïnen, hierzu Mengen benöthigen, die durch den menschlichen Verdauungsapparat auf die Dauer nicht bewältigt werden könnten. Daraus folgt, daß der Mensch auf gemischte Kost angewiesen ist. Auf Grund seiner Beobachtungen schätzt nun Voit den mittleren Bedarf eines Mannes an Fleisch abzüglich der Knochen auf 212 Gramm. Damit ist allerdings noch nicht der volle Bedarf an Eiweißstoffen gedeckt. Was daran fehlt, sowie auch die nothwendigen Kohlehydrate, könnte durch ein Kilo Brod ersetzt werden. Es hat sich aber herausgestellt, daß nur etwa 70% der nöthigen Kohlehydrate in Form von Brod und 30% in Form von Kartoffeln, Gemüse u. dgl. gegeben werden müssen. So stellt sich die normale Nahrungsration für einen erwachsenen Mann auf 750 Gramm Brod = 470 Gramm Roggenmehl, 212 Gramm Fleisch = 300 Gramm vom Metzger, 33 Gramm Fett zum Kochen, 200 Gramm Reis oder entsprechende Gemüse. Von dieser Nahrung sollen im Mittel die Hälfte des Eiweiß, 0·6 des Fettes und 0·3 der Kohlehydrate auf die Mittagsmahlzeit und circa 20% Eiweiß, 10% Fett und 26% Kohlehydrate aufs Frühstück, 30% Eiweiß, 30% Fett und 40% Kohlehydrate auf die Abendmahlzeit kommen. Diese Zahlen unterliegen je nach dem Lebensalter und der Lebensweise sowie auch nach der Constitution des betreffenden Individuums gewissen Schwankungen, denen im wirklichen Bedarfsfalle auch Rechnung getragen wird; wir begnügen uns, die für einen erwachsenen, arbeitenden Mann giltigen Durchschnittswerte angegeben zu haben.

Einige wenige Eiweißstoffe oder ihnen nahe stehende Verbindungen besitzen die Fähigkeit zu krystallisiren. Von den im Thierreiche vorkommenden krystallisirten Proteïnsubstanzen sei vor allem das Hämoglobin und das Oxyhämoglobin erwähnt. Das Oxyhämoglobin ist leichter zu isoliren und soll daher zuerst besprochen werden. Es bildet den Farbstoff des arteriellen, d. h. innerhalb der Lungen oder sonst wie mit Sauerstoff in Berührung gewesenen Blutes der Wirbelthiere, ist indes auch in niedriger organisirten Thieren vorgefunden worden. Es wird gewonnen, indem man frisches Blut durch Schlagen mit einem Stabe defibrinirt, abseiht und mit dem zehnfachen Volum 3procentiger Kochsalzlösung versetzt. Die rothen Blutkörperchen setzen sich zu Boden, werden mit Kochsalzlösung gewaschen, in einen Kolben gebracht, mit Aether geschüttelt, dieser abgegossen und die auf 0° abgekühlte dunkle Flüssigkeit mit $^1/_4$ Volum kaltem Alkohol versetzt. Nachdem diese Mischung bei —5 bis —10° gestanden, scheiden sich die Krystalle des Blutfarbstoffes aus, die durch wiederholtes Lösen im Wasser und Ausfällen mit Alkohol, immer bei möglichst niedriger Temperatur, gereinigt werden. Das Hämoglobin bildet nun hellrothe Krystalle, welche, aus dem Blute verschiedener Thiere dargestellt, nicht immer dieselbe Form zeigen. Die Verbindung zersetzt sich in wässeriger Lösung bei mittlerer Temperatur sehr rasch. Durch Reduction verliert es außerordentlich leicht

einen Theil seines Sauerstoffes, nimmt ihn jedoch, wenn das Reductionsmittel nicht im Ueberschusse vorhanden ist, an der Luft eben so leicht wieder auf. Das sauerstoffärmere Reductionsproduct ist das Hämoglobin, welches viel dunkler gefärbt ist als das Oxyhämoglobin. Es ist der Farbstoff des venösen Blutes, das ist jenes, welches aus den Organen, in denen es seinen lose gebundenen Sauerstoff abgegeben hat, ins Herz strömt und von hier aus in die Lungen gepreßt wird. Das venöse Blut ist dunkel, während das arterielle hellroth ist. Betrachtet man eine sehr verdünnte Lösung von arteriellem Blute durch das Spectroskop, so sieht man ein Spectrum, welches an zwei Stellen dunkle Absorptionsstreifen zeigt. Das venöse Blut zeigt hingegen bloß einen solchen Streifen, welcher gegenüber denen des arteriellen eine mittlere Lage besitzt. Den Uebergang von Oxyhämoglobin in Hämoglobin oder, was dasselbe ist, von arteriellem Blute in venöses, kann man vermittelst der zugehörigen Spectra sehr deutlich veranschaulichen. Man sieht erst durch die in einem Glasgefäße befindliche, sehr verdünnte Lösung von arteriellem Blute gegen eine Lichtquelle, die ein continuirliches Spectrum liefert, und erblickt nun das zweistreifige Spectrum. Sowie man aber etwas Zinnchlorür- oder Schwefelammoniumlösung, die dem Oxyhämoglobin Sauerstoff wegnimmt, hinzugethan hat, sieht man nun im Spectroskope das einstreifige Spectrum des Hämoglobins.*)

Eine Formel für das Oxyhämoglobin zu geben, ist nicht möglich. Sein Molecül scheint eine sehr große Zahl von Atomen zu enthalten und man gelangt durch die Umrechnung der Procentzahlen des C, H, N, S, Fe und O, der Elemente, aus denen es besteht, bei ganz geringen Variationen derselben, wie sie durch die Analysenfehler bedingt sind, zu wesentlich verschiedenen Formelausdrücken. Zur Bestimmung der empirischen Formel sehr complicirt zusammengesetzter Substanzen müßten unsere analytischen Methoden bei weitem feiner sein, als sie es in Wirklichkeit sind.

Von sonstigen Zersetzungen des Oxyhämoglobins sei noch seine Umwandlung in Methämoglobin angeführt, das sich durch den Mangel der Krystallisationsfähigkeit und durch sein verschiedenes Absorptionsspectrum, sowohl vom Oxyhämoglobin, als vom Hämoglobin unterscheidet. Es entsteht aus dem Oxyhämoglobin durch freiwillige Zersetzung desselben unter dem Einflusse von Wasser, verdünnten Alkalien, verdünnten Säuren, sowie durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf dasselbe. Man glaubt, daß es stauerstoffreicher ist als das Oxyhämoglobin. Doch scheint der Unterschied in der Zusammensetzung nur ein äußerst geringer zu sein, da man mit Hilfe der jetzt bekannten analytischen Mittel eine Differenz in der procentischen Zusammensetzung beider Körper nicht zu constatiren vermochte.

Das Hämoglobin kann aus einer frischbereiteten Lösung von reinem Oxyhämoglobin dadurch erhalten werden, daß man so lange Wasserstoff hindurchleitet, bis das Oxyhämoglobin-Spectrum verschwunden ist.

---

*) Vergl. Seite 267 und Fig. 138.

An anderer Stelle ist bereits bemerkt worden, daß der Blutfarbstoff Verbindungen mit Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd eingeht. Auf der Bildung desselben beruht ja die Giftigkeit dieser beiden Gase. In ähnlicher Weise vermag sich das Hämoglobin mit Acetylen und mit Kohlendioxyd zu vereinigen. Die CO_2-Verbindung des Hämoglobins ist eine so lockere, daß mit Kohlendioxyd gesättigtes Blut dieses Gas schon in Berührung mit Luft abgibt und dafür Sauerstoff aufnimmt.

Kohlendioxydhämoglobin bildet sich normaler Weise im lebenden thierischen Organismus. Der Sauerstoff, den das arterielle Blut in Form von Oxyhämoglobin durch den sogenannten großen Blutkreislauf den Organen zuführt, dient dazu, die Kohlenstoffverbindungen derselben theilweise zu Kohlendioxyd und Wasser zu verbrennen. Das Kohlendioxyd wird nun, sowie es gebildet ist, vom Hämoglobin des venös gewordenen Blutes aufgenommen und kehrt so mit diesem zum Herzen zurück, um von hier durch den Lungenkreislauf in die Lungen gebracht zu werden. Durch die capillaren Blutgefäße der Lungen strömend, tauscht es den Sauerstoff der eingeathmeten Luft gegen Kohlendioxyd aus. Während es demnach zu den Lungen als venöses Blut strömt, gelangt es aus diesen als arterielles zurück. Das aus dem venösen Blute stammende Kohlendioxyd finden wir in der ausgeathmeten Luft wieder.

Dem Blutfarbstoffe kommt somit im thierischen Organismus die doppelte Function zu, den zum Leben nothwendigen Sauerstoff den Organen zuzuführen und das durch den Lebensproceß gebildete Kohlendioxyd aus dem Körper fortzuschaffen. Der Sauerstoffverbrauch im thierischen Körper oder, was dasselbe ist, die Oxydationsprocesse verlaufen wie alle auch außerhalb des Thierkörpers sich abspielenden Oxydationserscheinungen unter Wärmeentwicklung; sie bilden somit die Quelle der thierischen Wärme. In letzter Linie sind es die Nahrungsmittel und unter ihnen besonders die stickstofffreien, das Fett und die Kohlehydrate, welche dem geschilderten Verbrennungsprocesse unterliegen. Die Kohlehydrate vollständig, das Fett nur, insoweit es sich nicht in den Organen als solches ablagert. Damit ist nicht gesagt, daß nicht auch Eiweißsubstanz zur Verbrennung gelangt. Es ist vielmehr mit Sicherheit festgestellt, daß dies geschieht. Schon aus den Zahlen, die wir für den Nahrungsbedarf des Menschen gegeben haben, ist jedoch zu ersehen, daß die Kohlehydrate an der Wärmeproduction durch Verbrennung in erster Linie betheiligt sind. Führt man dem normalen menschlichen Körper weniger als circa 500 Gramm Kohlehydrate pro Tag zu, dann allerdings findet eine Verbrennung von Eiweiß in größerem Betrage statt, als dies normal der Fall ist. Von diesem Gesichtspunkte angesehen, erscheinen uns Fett und Kohlehydrate nicht bloß als den Athmungs- und Verbrennungsproceß unterhaltende — respiratorische — Nahrungsmittel, sondern auch als eiweißersparende.

Alle bisher abgehandelten Eiweißsubstanzen sind thierischen Ursprunges. Daß auch die Pflanzen eiweißartige Körper enthalten müssen, folgt schon

daraus, daß sich eine große Zahl von Thieren ausschließlich von Vegetabilien ernährt und aus der Thatsache, daß der Körper keines Thieres, auch der der Pflanzenfresser nicht, das Eiweiß, das in ihm enthalten ist, aus Substanzen zu bilden vermag, die selbst nicht Eiweiß sind. In letzter Linie stammt das Eiweiß des ganzen Thierreiches nur von den Pflanzen, denn die Fleischfresser führen in Form des Fleisches der Pflanzenfresser ihrem Körper eben jenes Eiweiß zu, welches diese aus vegetabilischem Materiale nicht gebildet, sondern bloß sich zu eigen gemacht (assimilirt) haben. Zudem sind Eiweißkörper, die zum Theile mit entsprechenden Proteïnen des Thierreiches eine große Aehnlichkeit zeigen, aus den verschiedensten Pflanzen und Pflanzentheilen isolirt worden. Wir besprechen im Nachfolgenden in Kürze die wichtigsten der Pflanzenproteïne.

1. Dem thierischen Hühnereiweiß entspricht im Pflanzenreiche das Pflanzenalbumin. Man versteht darunter jene Proteïnstoffe, die sich in kaltem Wasser klar lösen, durch Hitze oder durch Zusatz von Säuren aber coagulirt (zur Gerinnung gebracht) werden. Solches Pflanzenalbumin ist neben anderen Proteïnen in der Gerste, dem Mais, Lupinen, Erbsen, Saubohnen, im Buchweizen, im Ricinussamen und anderen Pflanzen vorgefunden worden. Indes ist es fraglich, ob das, was man Pflanzenalbumin nennt, nicht ein Gemenge verschiedener Proteïnstoffe ist, da Pflanzenalbumin verschiedenen Ursprunges nicht immer die gleichen Eigenschaften aufweist.

2. Dem Blutfibrin ähnlich ist das Pflanzenfibrin oder der Kleber, dessen wir bereits bei der Bereitung der Stärke flüchtig Erwähnung gethan haben. Den technischen Kleber erhält man, indem man Teig aus Weizenmehl so lange unter Wasser knetet, als in dieses noch Stärkekörner übergehen. Es hinterbleibt dann als eine zähe elastische Masse, welche hornartig eintrocknet, sich sehr wenig in Wasser, gar nicht in Salzlösungen löst und durch kochendes Wasser in nicht weiter erforschter Weise verändert wird. Der Kleber selbst scheint gleichfalls nicht einheitlicher Natur zu sein. Er besteht nach Ritthausen aus vier Körpern, den in wässerigem Alkohol unlöslichen Glutencaseïn und den darin löslichen: Glutenfibrin, Gliadin oder Pflanzenleim und Mucedin, von deren näherer Besprechung wir jedoch absehen müssen.

3. Dem thierischen Käsestoffe vergleichbar ist das schon genannte Glutencaseïn, das in den Hülsenfrüchten in reichlicher Menge vorkommende Legumin und das in Lupinen, Mandelsamen, Rettig u. dgl. vorgefundene Conglutin. Im reinen Zustande sind die als Pflanzencaseïn bezeichneten Substanzen in Wasser fast nicht, hingegen in selbst sehr verdünnter Kalilauge und Alkalisalzlösungen löslich, welche alkalische Reaction besitzen. Aus diesen Lösungen wird es gerade, sowie das thierische Caseïn, durch Säuren und durch Lab gefällt.

Endlich finden sich auch krystallinische Eiweißkörper in rundlichen, stärkemehlähnlichen Körnern abgelagert in allen ruhenden Samen und an-

deren nicht in Veränderung begriffenen, Reservestoffe führenden Vegetationsorganen. Aus diesen Körnern, die noch fremde Substanzen enthalten, können die eigentlichen krystalloiden Proteïnsubstanzen mechanisch isolirt werden. So gewinnt man das Krystalloid der Paranuß, indem man die gemahlenen Nüsse auf einem Leinentuche mit einer Lösung von Olivenöl in Ligroin durchknetet, wobei die Krystalloide durch das Tuch gehen. Man läßt absetzen und wäscht, wiederholt decantirend (abgießend), den Bodensatz mit Ligroin, löst ihn dann in viel Wasser von 30—35° und fällt den Eiweißstoff aus der klarfiltrirten Lösung und durch Einleiten von Kohlendioxyd. Man kann auch die Proteïnkörner mit 10procentiger Kochsalzlösung extrahiren und aus der klarfiltrirten chlornatriumhältigen Flüssigkeit das Krystalloid durch Zusatz von kohlensäurehältigem Wasser fällen. Alle krystalloide Eiweißkörper liefern deutlich krystallisirte Magnesium- und Calciumverbindungen.

Zur Ergänzung der bereits gegebenen Tabelle der Zusammensetzung und des Nährgeldwertes eiweißhältiger Nahrungsmittel thierischen Ursprunges lassen wir eine Zusammenstellung der entsprechenden Werte von Vegetabilien folgen. (Siehe nebenstehende Tabelle.)

Wir kommen nun zu einer Gruppe von eiweißartigen Körpern, welche als Proteïnsubstanzen der Bindegewebe oder leimgebende Substanzen zusammengefaßt werden. Die für uns wichtigste ist:

Das **Glutin** oder der Knochenleim, hauptsächlich in den Knochen der Wirbelthiere enthalten. Werden diese der Wirkung verdünnter Salzsäure ausgesetzt, so lösen sich die Mineralsubstanzen, unter denen, wie wir wissen, Calciumphosphat vorherrscht, auf, und bleibt die organische Substanz der Knochen ungelöst zurück. Man nennt sie Osseïn*). Dieses Osseïn besitzt anscheinend die gleiche Zusammensetzung, ist aber nicht identisch mit dem eigentlichen Leim, in welchen sie sich erst beim Kochen mit Wasser umwandelt. Aehnlich verhält sich das fast gleich zusammengesetzte Bindegewebe (Bänder, Sehnen, thierische Häute), ferner das Hirschhorn, die Fisch- oder Hausenblase und die Fischschuppen.

Der durch andauerndes Kochen von Hausenblase mit Wasser erhaltene reinste Leim quillt in kaltem Wasser sehr stark auf und löst sich in kochendem. Die heiße Leimlösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Durch zu langes Kochen geht die Fähigkeit zu gelatiniren verloren, Leimlösung wird durch Gerbsäure gefällt, indem sich eine unlösliche Verbindung von Leim und Tannin bildet. Auch die thierische Haut besitzt die Fähigkeit, Gerbsäure zu binden, wodurch sie in das im Gegensatze zur ursprünglichen Haut, der Fäulniß nicht unterliegende **Leder** übergeht. Viele Zersetzungen, welche die Eiweißkörper zeigen: die Umwandlung in Leucin, Tyrosin und andere stickstoffhältige Säuren beim Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure,

*) Vom lateinischen ossa = die Knochen.

Bezeichnung der Nahrungsmittel	Wasser	Stickstoffsubstanz	Fett	Zucker	Sonstige Nfreie Extractstoffe	Holzfaser	Asche	Nährstoffverhältniß	Nährgeldwert per Kilogramm
Weizen	13·56	12·42	1·70	1·44	66·45	2·66	1·77	5·7	—
Roggen	15·26	11·43	1·71	0·96	66·86	2·01	1·77	6·2	—
Gerste	13·78	11·16	2·12	—	65·51	4·80	2·63	6·2	—
Hafer	12·92	11·73	6·04	2·22	53·21	10·83	3·05	5·6	—
Mais	13·88	10·05	4·76	4·59	62·19	2·84	1·69	7·5	—
Reis (enthülst) . .	13·23	7·81	0·69	—	76·40	0·78	1·09	9·9	29·2
Hirse	11·26	11·29	3·56	1·18	66·15	4·25	2·31	6·5	32·5
Bohnen	14·84	23·66	1·63	—	49·25	7·47	3·15	2·2	42·6
Erbsen	14·31	22·63	1·72	—	53·24	5·45	2·65	2·5	42·4
Linsen	12·51	24·81	1·85	—	54·78	3·58	2·47	2·3	45·5
Weizenmehl	14·86	8·91	1·11	2·32	71·86	0·33	0·61	8·5	30·2
Weizengries	12·52	10·43	0·38	—	75·95	0·22	0·50	7·3	32·2
Graupen	12·82	7·25	1·15	—	76·19	1·36	1·23	10·8	28·6
Roggenmehl . . .	14·24	10·97	1·95	3·88	65·86	1·62	1·48	6·7	32·0
Gerstenmehl (Gries)	15·06	11·75	1·71	3·10	67·80	0·11	0·47	6·3	33·2
Hafermehl (Grütze) .	10·46	15·50	6·11	2·25	61·42	2·24	2·02	4·8	38·0
Nudeln	13·07	9·02	0·28	—	76·79	—	0·84	8·6	30·6
Griesmehl . . .	7·92	7·56	7·65	—	64·13	0·87	11·87	10·3	28·9
Erbsenpurée	7·58	16·93	8·98	—	53·44	1·34	11·73	4·1	38·6
Weizenbrot	38·51	6·82	0·77	2·37	49·97	0·38	1·18	7·9	21·9
Roggenbrot	44·02	6·02	0·48	2·54	45·33	0·30	1·31	8·1	19·7
Pumpernickel . . .	43·42	7·59	1·51	3·25	41·87	0·94	1·42	6·3	21·5
Haferbrot	13·33	7·48	9·48	2·46	55·64	9·14	2·43	10·0	28·1
Kartoffeln	75·77	1·79	0·16	—	20·56	0·75	0·97	11·6	7·5
Zuckerrübe	83·91	2·08	0·11	9·31	2·41	1·14	1·04	5·7	5·6
Möhren	87·05	1·04	0·21	6·74	2·66	1·40	0·90	9·4	3·7
Kohlrübe	91·24	0·96	0·16	4·08	1·90	0·91	0·75	6·5	2·7
Teltower Rübe . .	81·90	3·52	0·14	1·24	10·10	1·82	1·28	3·3	7·3
Sellerie (Knollen) .	84·09	1·48	0·39	—	11·79	1·40	0·84	8·4	5·0
Kohlrabi	85·01	2·95	0·22	0·40	8·45	1·76	1·21	3·1	6·0
Gurke	95·60	1·02	0·09	0·95	1·33	0·62	0·39	2·4	1·9
Liebesapfel	92·87	1·25	0·33	2·53	1·55	0·84	0·63	3·6	3·7
Spargel	93·32	1·98	0·28	0·40	2·34	1·14	0·54	1·6	3·8
Schnittbohnen . . .	88·36	2·77	0·14	1·20	5·82	1·14	0·57	2·9	5·3
Blumenkohl	90·39	2·53	0·38	1·27	3·74	0·87	0·82	2·2	4·7
Winterkohl	80·03	3·99	0·90	1·21	10·42	1·88	1·57	3·3	8·3
Rothkraut	90·06	1·83	0·19	1·74	4·12	1·29	0·77	3·4	3·8
Spinat	90·26	3·15	0·54	0·08	3·26	0·77	1·94	1·3	5·0
Kopfsalat	94·33	1·41	0·31	—	2·19	0·73	1·03	1·9	2·4
Champignon . . .	91·11	2·57	0·13	—	4·76	0·67	0·76	1·9	4·5
Trüffel	72·80	8·91	0·62	—	7·54	7·92	2·21	1·0	13·3
Speisemorchel . . .	19·04	28·48	1·93	—	37·42	5·50	7·63	1·4	45·8
Steinpilz	12·81	36·12	1·72	—	37·26	5·71	6·38	1·1	55·3

die Bildung einer Reihe von Aldehyden durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, die Bildung von Wasser, substituirten Ammoniaken, Cyanverbindungen, Pyrrol, C_4H_5N, nebst Homologen, Pyridin, C_5H_5N, nebst Homologen u. s. w. neben Kohle (Thierkohle), die im Rückstande verbleibt, bei der trockenen Destillation haben die leimgebenden Substanzen und der Leim

selbst mit den gewöhnlichen Eiweißstoffen, denen sie ja auch in der Zusammensetzung gleichen, gemein.

Chondrin oder Knorpelleim entsteht aus den Knorpeln des Kehlkopfes, der Rippen und der Gelenke, welche den Eiweißstoff Chondrogen enthalten, durch längeres Kochen mit Wasser unter 2—3 Atmosphärendruck. Es gleicht in seinen Eigenschaften dem Knochenleim, besitzt aber ein geringeres Klebevermögen und wird im Gegensatze zum Leim aus seinen wässerigen Lösungen durch kleine Mengen Mineralsäuren, sowie durch viele organische Säuren, ferner durch Ferrisalze, Alaunlösung, Bleizuckerlösung gefällt. Hingegen gibt es keine Fällung mit Quecksilberchlorid, während Knochenleim damit einen Niederschlag liefert. Selbst Kohlendioxyd anhaltend in eine Chondrinlösung eingeleitet, vermag Knorpelleim zu fällen. Die Zusammensetzung ist fast identisch mit der des Knochenleims.

Mit dem Namen Elastin wird eine schwefelfreie Eiweißsubstanz bezeichnet, welche den Hauptbestandtheil der elastischen Faser, die in allen Bindegeweben vorkommen, besonders des Nackenbandes der größeren Säugethiere, sowie der Bänder der Wirbelsäule bildet. Man erhält es durch Kochen von mit Aetheralkohol entfettetem Nackenband der Reihe nach mit Wasser, Essigsäure und essigsäurehältigem Wasser und durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure als unlöslichen Rückstand, der nach dem Trocknen eine spröde, faserige gelbliche Masse darstellt.

Unter Keratin versteht man die eiweißartige Substanz der obersten Hautschichten (Epidermis, Epithel), der Nägel, des Hornes, der Hufe, Haare, Federn, Fischbein, Schildpatt und der Schalenhaut der Vogeleier. Am leichtesten und am reinsten erhält man es aus der Eierschalenhaut durch tagelange Behandlung mit $^1/_{10}$procentiger Natronlauge, hierauf mit verdünnter Essigsäure, kaltem, dann warmem Wasser und schließlich mit Aetheralkohol als unlöslichen Rückstand. Es zeigt gegenüber den anderen Eiweißstoffen einen auffallend großen Schwefelgehalt (1—5 Procent). Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoffgehalt bewegen sich wie bei allen Eiweißstoffen dieser Gruppe in der Nähe der Zahlen 50, 7, 16.

Zu den schwefelfreien Eiweißstoffen rechnet man:

Das Mucin oder Schleimstoff, der in den Geweben der Weich- und Wirbelthiere und in der Ausscheidung der Speichel- und aller Schleimdrüsen enthalten ist. Zur Darstellung kann man sich der filtrirten frischen Rindsgalle bedienen, welche mit Essigsäure versetzt, Mucin fallen läßt. Durch wiederholtes Auflösen in Soda und Ausfällen mit Essigsäure wird es gereinigt. Es ist unlöslich in Wasser, quillt aber darin sehr stark auf und vertheilt sich zu einer zähen, fadenziehenden Flüssigkeit, aus welcher es durch Alkohol und verdünnte Säuren in Flocken gefällt wird. In verdünnten Mineralsäuren und in organischen Säuren unlöslich, wird es von concentrirten Mineralsäuren leicht aufgenommen und durch Wasser aus solchen Lösungen wieder ausgefällt. Es löst sich leicht in Kali- und Natronlauge,

Kalk- und Baryt-Wasser, in Kochsalz- und Seifenlösung, sowie in den wässerigen Lösungen der Salze der Gallensäuren.

Das Fibroin bildet $^2/_3$ des Gewichtes der Seide, daneben ist in derselben der Seidenleim oder das Sericin enthalten. Zur Darstellung des Fibrins wird Rohseide mit fünfprocentiger Natronlauge etwa einen Tag lang stehen gelassen und das Ungelöste mit zweiprocentiger Salzsäure gewaschen. Es bildet, so dargestellt, eine der Seide gleichende Masse, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Laugen, löslich in concentrirter Kalilauge, concentrirten Mineralsäuren in kochendem Eisessig, in Kupferoxyd-Ammoniak und Nickeloxydul-Ammoniak.

Der Seidenleim wird durch dreistündiges Kochen von Seide mit Wasser, Filtriren der Lösung, Fällen mit Bleiessig, Zerlegen des gewaschenen Niederschlages unter heißem Wasser mit Schwefelwasserstoff, Ausfällen der Verunreinigungen aus dem Filtrate des Schwefelbleies durch wenig, und Fällen der Hauptmasse des Leimes durch viel Alkohol gewonnen. Es verhält sich im allgemeinen dem gewöhnlichen Leim sehr ähnlich.

Die empirische Zusammensetzung des Fibroins wird durch die Formel $C_{15} H_{23} N_5 O_6$ ausgedrückt. Der Seidenleim soll nach der Formel $C_{15} H_{25} N_5 O_8$ zusammengesetzt sein.

Seide löst sich bei 60° leicht in möglichst neutraler Chlorzinklösung, welche Wolle und Pflanzenfaser ungelöst läßt. Man kann daher durch Bestimmung des Gewichtsverlustes, welchen ein Gewebe durch Behandlung mit Chlorzinklösung und nachheriges Waschen mit Wasser erleidet, die darin befindliche Seidenmenge quantitativ bestimmen. Qualitativ wird sie am besten durch's Mikroskop*) erkannt. Die Verwendung der Chlorzinklösung zur Seidenbestimmung, wo die Seide von Pflanzenfasern zu trennen ist, ist empfehlenswerter als die Anwendung der sogenannten Schweizer'schen Lösung (Kupferoxyd-Ammoniak), da diese, wenn sie auch die Seide rascher löst, die Cellulose der Pflanzenfaser gleichfalls in Lösung zu bringen vermag. Zur Unterscheidung von Seide und Wolle von Pflanzenfaser kann man sich auch der Pikrinsäure bedienen, welche nur die erstere, aber nicht die letztere anfärbt. Zur Unterscheidung von Seide und Wolle übergießt man das Object mit alkalischer Bleilösung. Auf der Wolle bildet sich infolge ihres Schwefelgehaltes Schwefelblei, während die schwefelfreie Seide ungefärbt bleibt. Gewöhnliche Salpetersäure löst Seide rasch, Wolle nicht.

Das Hautfibroin, welches in der thierischen Haut enthalten ist und ihr durch Essigsäure entzogen wird, besitzt eine dem Seidenfibroin gleiche Zusammensetzung. Es wird aus seiner essigsauren Lösung durch Kalkwasser gefällt. Es liefert in saurer Lösung einen Niederschlag mit Tannin, wird nicht von Eisenchlorid, wohl aber von basischem Ferrisulfat und in alkalischer Lösung von Alaun gefällt.

*) Siehe Seite 620.

Das Coriin ist jene Substanz, welche die Fasern der thierischen Haut mit einander verbindet. Es kann dieser durch Kochsalzlösung entzogen werden. Aus der Chlornatriumlösung wird es durch Essigsäure gefällt. Es ist löslich in überschüssigem Alkali und überschüssigen Säuren und verhält sich gegen Alaun, Eisensalze und Tannin ähnlich wie das Hautfibroin. Aehnliche Substanzen finden sich als Spongin in den Badeschwämmen und Conchiolin in den Muschelschalen.

Anschließend an die Besprechung der wichtigsten Eiweißsubstanzen soll noch die Leimfabrikation und Gerberei kurz besprochen werden.

Die Leimfabrikation. Zu den leimgebenden Substanzen rechnet man das Bindegewebe, die Haut, Sehnen, die Ringfaserhaut der Lymphgefäße und Venen, die organische Knochensubstanz, das Hirschhorn, die Knorpel, die Fischschuppen und die Schwimmblase einiger Fische. Je nach dem Ausgangsmaterial hat der Leim verschiedene Eigenschaften. Namentlich der aus Knorpeln dargestellte besitzt weitaus geringeres Klebevermögen, als der aus anderen thierischen Stoffen gewonnene. Die Knorpeln werden daher von der Leimfabrikation ausgeschlossen.

Durch Kochen der leimgebenden Substanzen mit Wasser erhält man vorerst nur eine Gallerte, welcher nur geringes Klebevermögen zukommt. Der eigentliche gutklebende Leim entsteht aus dieser Gallerte erst beim Trocknen derselben.

Man unterscheidet folgende Leimsorten: Haut- oder Lederleim, Knochenleim, Fischleim, Kleberleim, Eiweißleim und Caseïnleim.

Zur Herstellung des Hautleimes verwendet man die Abfälle von Schlachthäusern und Gerbereien, enthaarte Felle von Kaninchen, Hasen, Hunden, Katzen, Pergamentabschnitzel, Därme, Lederabfälle verschiedenster Art. Die Hautleimfabrikation zerfällt in vier Operationen: in das Kalken des Leimgutes, das Versieden desselben, das Formen der Gallerte und das Eintrocknen derselben zu Leim.

Das Kalken besteht im Zusammenbringen des Leimgutes mit dünner Kalkmilch in großen Gruben, den Kalkäschern, wo es unter öfterer Erneuerung des Kalkes bis zu 20 Tagen verbleibt. Dadurch werden nicht bloß anhängende Blut- und Fleischtheile gelöst und das vorhandene Fett verseift, sondern das Leimgut auch haltbar gemacht. Indem man es nach dem Kalken in Körben in fließendes Wasser einhängt, wird die Hauptmenge des Kalkes entfernt und der Rest durch Ausbreiten in freier Luft bei gleichzeitiger Trocknung des Leimgutes in Calciumcarbonat umgewandelt. In diesem Zustande übernehmen die Leimfabriken die Abfälle, dort werden sie gewöhnlich nochmals gekalkt oder, wie bei der Fabrikation des Kölnerleims, welcher besonders hell ist und gut klebt, mit Chlorkalk gebleicht.

Die Art und Weise des Versiedens des Leimgutes beeinflußt außerordentlich die Qualität des schließlich erhaltenen Leims. Nach dem älteren Verfahren kocht man das Rohmaterial in offenem Kessel, dessen Boden mit

einem Weidengeflechte und dann mit einer Lage Stroh bedeckt ist, um das Anlegen des Leimgutes an die Kesselwände und das Anbrennen zu verhüten. Zum Leimsieden soll nur weiches Wasser benützt werden. Es wird so lange gekocht, bis das anfangs durchscheinend gewordene und gequollene Leimgut sich vollends gelöst hat und eine kleine Probe beim Erkalten zu einer consistenten Gallerte erstarrt. Der während des Kochens entstehende Schaum wird mit einer Kelle abgeschöpft und die heiße Flüssigkeit nach beendigtem Sieden durch Stroh filtrirt, in dem Leimkufen klären gelassen und in Formen abgezogen.

Bei dieser Art des Verfahrens bleibt der anfangs entstehende Leim mit dem kochenden Wasser zu lange in Berührung und verliert dadurch an Klebekraft. Man hat daher, um diesen Uebelstand zu umgehen, die Methode des fractionirten Siedens eingeführt, welche darin besteht, daß man mit ungenügenden Mengen Wasser nicht länger als zwei Stunden kocht, die Leimlösung abzieht und das Kochen mit immer frischen Wassermengen so lange fortsetzt, bis alles Leimgut versotten ist. Die ersterhaltenen Antheile vereinigt man mit den nachfolgenden nicht, da sie einen besonders gutklebenden Leim liefern.

Eine andere Art, den schädlichen Einfluß zu langen Kochens auf den Leim zu beseitigen, besteht in der Anwendung von gespanntem Wasserdampf, den man in geschlossenen Gefäßen auf das Leimgut wirken läßt. Dadurch wird nicht bloß die Schmelzung des Rohmaterials in weit kürzerer Zeit beendigt, sondern bei passender Construction des Kessels auch bewirkt, daß die Leimlösung, kaum entstanden, sich im unteren, der Einwirkung der Hitze entzogenen Theile ansammelt und so nicht weiter in nachtheiliger Weise verändert wird. Das so erhaltene Product wird als Dampfleim bezeichnet und gerne gekauft.

Die geklärte und etwas abgekühlte, aber noch flüssige Lösung der Gallerte läuft durch einen Metallseiher in die viereckigen, etwas konischen Leimtröge, wo sie zu Gallertblöcken erstarrt, um hernach zu Leimtafeln zerschnitten zu werden. Im Boden der Leimtröge sind Einkerbungen vorhanden, deren Abstand die Dicke der Leimtafeln markirt. Nach genügendem Abkühlen werden die Leimtröge auf einer Platte umgestürzt und abgehoben, wobei der Block auf der Platte zurückbleibt. Vermittelst gespannter Drähte wird er nun erst horizontal und dann vertical zerschnitten und die so erhaltenen Leimtafeln auf gespannten Netzen an einem luftigen Orte und womöglich an der Sonne getrocknet.

Das Trocknen der Leimtafeln ist eine Operation, von deren Gelingen hauptsächlich die Güte des Leimes abhängt. Die Temperatur soll 20° nicht übersteigen, weil sonst die Gallerte zerfließt und an den Netzen derart haften bleibt, daß man sie nur mit siedendem Wasser losbringen kann. Ist die Luft zu trocken, so bekommen die Tafeln Risse und werden krumm. Durch Frost zerspringen sie und müssen dann umgeschmolzen werden.

Bei zu feuchter Witterung geht das Trocknen zu langsam von statten, und im Sommer, namentlich bei Gewittern, geht der Leim leicht in Fäulniß über. Auch durch künstliche Trocknung gelingt es nicht, alle diese Schwierigkeiten zu beheben. Am besten ist es, zum Trocknen nur trockene Frühjahrs- oder Herbsttage zu benützen.

Der Knochenleim wird aus den Knochen gewonnen, indem man sie durch Auskochen mit Wasser entfettet, wobei das Fett an die Oberfläche steigt und die Knochen mit Rechen herausgezogen werden können. In die heiße Flüssigkeit bringt man neue Knochen so lange, bis die nach dem Abschöpfen des Fettes im Kessel verbliebene Brühe nach dem Erkalten gallertartig erstarrt. Diese Gallerte wird entweder dem Viehfutter zugesetzt oder als Dünger verwendet. Neuerer Zeit entfettet man die Knochen durch Extraction mit Flüssigkeiten, die Fett zu lösen vermögen, z. B. mit Schwefelkohlenstoff oder Benzol. Die Fettablösungsmittel können durch Destillation wieder gewonnen und zu neuen Extractionen verwendet werden, der Destillationsrückstand wird als Fett, etwa zur Seifenfabrikation verbraucht. Die entfetteten Knochen setzt man in Körben der Wirkung etwa 10procentiger Salzsäure aus, von welcher man vier Theile auf einen Theil Knochen nimmt. Sind die Mineralsalze in den Knochen, Phosphate und Carbonate des Calciums und Magnesiums gelöst, was man an dem durchscheinenden Aussehen und der eingetretenen Biegsamkeit der Knochen erkennt, so werden sie nach wiederholtem abwechselnden Waschen mit Wasser und Kalkwasser versotten. In welcher Weise die salzsaure Lösung weiter verarbeitet wird, wurde gelegentlich der Besprechung des Phosphors bereits auseinandergesetzt.

Die Umwandlung dieser Knochen in Leimgallerte erfolgt ähnlich, wie dies bei der Fabrikation des Dampfleimes vorhin beschrieben wurde. Nur jenen Rest der Knochen, welcher durch bloßes Darüberleiten von Dampf nicht zu Gallerte zergeht, muß man anhaltend mit der zuletzt abgelaufenen dünnen Gallerte bis zur völligen Lösung kochen. Der Knochenleim unterscheidet sich vom Hautleim schon äußerlich durch sein milchiges Aussehen. Dies rührt von den Ueberresten von Calciumphosphat her, welche die Salzsäure den Knochen nicht zu entziehen vermochte. Man pflegt diese Eigenschaft sehr oft durch Einrühren von Kreide, Thon, Barytweiß u. dgl. noch auffälliger zu machen. Der Knochenleim wird auch unter dem Namen Patentleim verkauft.

Der Leim verliert, wenn man zu seiner 50procentigen heißen Lösung eine kleine Menge Salpetersäure hinzufügt, die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatiniren, ohne dabei an Klebekraft einzubüßen. Auch Essigsäure oder Salzsäure üben die gleiche Wirkung auf Leim aus. Eine Lösung von solchem nicht gelatinirenden Leim geht unter dem Namen flüssiger Leim.

Ein guter Leim soll gleichmäßig bräunlich, spröde, hart sein, an der Luft trocken bleiben, beim Biegen kurz abbrechen, soll einen glasartigen,

glänzenden Bruch zeigen und selbst nach 48stündigem Liegen in kaltem Wasser zwar aufquellen, aber nicht zerfließen.

Die genauere Prüfung des Leimes findet theils nach chemischen, theils nach mechanischen Methoden statt. Die chemische Methode gründet sich auf die Bestimmung eigentlicher Leimsubstanz in einer aus einer bekannten Menge Wasser und Leim hergestellten Lösung durch Titration mit einer Tanninlösung von einer solchen Concentration, daß 1 Kubikcentimeter derselben 0·01 Gramm Leimsubstanz als Gerbsäureverbindung zu fällen imstande ist. Die mechanische Leimprüfungsmethode, die auf der Ermittelung der Consistenz und Elasticität des gequollenen Leimes, sowie der Menge von Wasser, die er zum Quellen braucht, beruht, kann nur bei Knochenleim ausgeführt werden, weil nur dieser, nicht aber der Lederleim im gequollenen Zustande für die Probe genügend consistent ist.

Der Fischleim wird aus der inneren Haut der Schwimmblase des Hausen, gemeinen Störs und des Sterlets bereitet. Diese Haut kommt getrocknet als Hausenblase in Form von Kränzen, Blättern und in Lyraform, meist durch Schwefeln gebleicht, in den Handel. Außer der Astrachansorte, welche die beste ist, unterscheidet man russische, nordamerikanische, ostindische und brasilianische Hausenblase.

Der noch nicht in Leim verwandelten Hausenblase bedient man sich zum Klären von Wein, Bier u. dgl., wozu sie durch ihr außerordentliches Quellungsvermögen und die Eigenthümlichkeit, dabei ihre netzartig faserige Structur beizubehalten, besonders geeignet ist. Sie bietet in gequollenem Zustande den suspendirten Theilchen eine sehr große klebrige Oberfläche dar, an welcher sie leicht hängen bleiben. Da der Fischleim oder die gekochte Hausenblase die faserige Structur verloren hat, kann sie zum Klären nicht verwendet werden. Daß man sich der Hausenblase, sowie des Fischleimes und der aus reinen Materialien dargestellten feinen Gelatine auch in der Küche bedient, braucht hier nur berührt zu werden.

Der Kleberleim ist ein Gemenge von Kleber und gegohrenem Mehl und besitzt nur geringes Klebevermögen. Der Eiweißleim ist Kleber im Stadium der beginnenden Fäulniß. Läßt man nämlich Kleber längere Zeit bei 15—20° stehen, so verflüssigt er sich und liefert dann in diesem Zustande bei 30° getrocknet den im Wasser löslichen Eiweißleim, der genau zu denselben Zwecken benützt werden kann, wie der gewöhnliche. Der Caseïnleim ist eine dickliche, sehr stark klebende Auflösung von fettfreiem Caseïn in Boraxlösung.

Außer als Bindemittel für Holz, Stein, Glas, Porzellan, Leder, Papier u. s. w. wird der Leim als »Weberschlichte«, zum Fixiren von Farben auf Papier und Geweben und schließlich zur Anfertigung der Schwärzwalzen für die Buchdrucker und der Hektographenmasse verwendet. Die beiden letztgenannten Artikel bestehen wesentlich aus Leim und Glyceringemengen, welche mehr oder weniger Wasser enthalten. Die Schwärzwalzen werden

durch Mischung von gleichen Theilen ganz dicker Leimlösung und concentrirtem Glycerins und weiteres Eindampfen, bis der größte Theil des Wassers fortgegangen ist, gewonnen. Das Präparat stellt nach dem Erkalten eine braune, elastische und haltbare Masse dar, die auch zum Abformen der verschiedensten Gegenstände zu galvanoplastischen und anderen Zwecken verwendet werden kann. Die Hektographenmasse enthält gewöhnlich mehr Wasser als die Schwärzwalzenmasse. Sie dient bekanntlich zum Copiren von mit irgend einer concentrirten Anilinfarblösung, meist Methylviolett oder Victoriablau, geschriebenen Schriftstücken. Diese Verwendungsart der Leim-Glycerinmischung ist bedingt durch das große Anziehungsvermögen des Leimes gegenüber den Anilinfarben einerseits und der ungeheuren Ausgiebigkeit des letzteren andererseits. Legt man ein solches Schriftstück auf eine angefeuchtete Hektographenplatte, so bleibt eine Schichte der Farbstofflösung in Form der Schriftzüge auf dem Leime als Negativ liegen und gibt nach dem Abziehen des Originals an neu aufgelegtes Papier Spuren von Farbstoff ab, welche genügen, leserliche Positivcopien zu erzeugen.

Der Verwendung der mit sauren chromsauren Salzen versetzten Gelatine in jenem photographischen Verfahren, welches als Chromgelatinverfahren bezeichnet wird, ist gelegentlich der Besprechung des Chroms schon gedacht worden.

Die **Gerberei** ist die praktische Anwendung der Erfahrung, daß thierische Haut durch Gerbsäure,*) Alaun, basisches Ferrisulfat und noch eine Anzahl anderer Substanzen derart verändert wird, daß sie der Fäulniß widersteht und mehr oder weniger die Fähigkeit verliert, durch Kochen mit Wasser in Leim überzugehen. Nach der heutigen Auffassung besteht die Veränderung, welche die thierische Haut beim Processe des Gerbens erfährt, wesentlich in einem physikalischen Vorgange, in der Verhinderung des Zusammenklebens der Hautfasern nach dem Trocknen, wodurch sie nicht wie die trockene rohe Haut als hornartige, durchscheinende Masse, sondern als deutlich faseriges, unter Umständen sehr geschmeidiges Gewebe erscheint.

Die Gerberei zerfällt in das **Reinmachen** der Haut, d. h. Befreiung von den Haaren oder Herstellung der »Blöße«, das **eigentliche Gerben** und das **Zurichten** der Haut.

Die Haut der Säugethiere besteht, von außen nach innen gezählt, aus der Hornschichte der Oberhaut, welche am eigentlichen Leben nicht mehr theilnimmt, dem darunter befindlichen Malpighischen Netze (Schleim- oder Netzhaut, »Narbe«), aus welchem sich die in fortwährender Abstoßung begriffene Hornhaut ersetzt, und einer darauffolgenden dicken Schichte, der Lederhaut oder dem Corium. Dieses ist nicht wie die Ober- und Netzhaut aus Zellen, sondern aus dicht verfilzten Bindegewebsfasern gebildet. Unter der Lederhaut endlich befindet sich die Fetthaut oder das Unterhautbindegewebe, die Fleischseite oder »Aasseite« in der Bezeichnungsweise der Gerber. Die Bindegewebsfasern der Lederhaut zeigen eine eigenthümliche intensive

*) Siehe Seite 745.

Oberflächenanziehung gegenüber einer großen Zahl von Stoffen. Sind sie durch diese eingehüllt, dann kleben sie nach dem Trocknen nicht mehr aneinander, oder doch wenigstens nicht mehr so stark wie ohne diese Einhüllung, und die Haut bleibt entweder ohne weiteres Zuthun oder unter Zuhilfenahme gewisser mechanischer Operationen, wie Ziehen und Dehnen, geschmeidig. Stoffe, denen diese Wirkung auf Bindegewebsfasern der Lederhaut zukommt, sind die Fette und die eigentlichen Gerbstoffe. Unter Gerbstoffen oder Gerbsäuren aber bezeichnet man eine im Pflanzenreiche weit verbreitete Classe von Verbindungen, wie Tannin oder Galläpfelgerbsäure, Eichenrindengerbsäure, Moringerbsäure u. dgl. m., welche bei der Gerbung der thierischen Haut ganz besonders wirksam sind. Aber auch Salze des Aluminiums, Eisens, Chroms, die unlöslichen Metallseifen, Pikrinsäure, Abietinsäure aus dem Colophonium und viele andere Substanzen üben eine ähnliche Einwirkung auf die Bindegewebsfaser aus.

Man unterscheidet, je nach der Wahl der gerbenden Substanz, 1. die Roth- oder Lohgerberei, 2. die Weiß- oder Alaungerberei, woran sich die Lederbereitung mit unlöslichen Seifen, mit basischem Ferrisulfat und Chromsalzen anschließt, und 3. die Sämisch- oder Oelgerberei.

Das Rohmaterial für die L o h g e r b e r e i bildet meist die Haut des Rindes, des Kalbes, des Schafes, junger Ziegen und Lämmer.

Die Häute werden 1—2 Tage eingeweicht oder gewässert«, wenn sie frisch sind, 8—10 Tage, wenn sie getrocknet, gesalzen oder geräuchert waren. Die Stromrichtung des Wassers soll dem Striche der Haare gerade entgegengesetzt sein. Die gewässerte Haut wird auf dem »Schabebaume« vermittelst eines gekrümmten Messers mit stumpfer Schneide auf der Fleischseite geschabt, d. h. von anhangendem Fleisch, Fetttheilen, Blutgefäßen u. s. w. gereingt. Nun folgt das Abhaaren, wobei nicht bloß die Haare, sondern die ganze Epidermis, in der sie festsitzen, entfernt wird. Zum Abhaaren werden die Häute entweder durch Schwitzen, durch Kalken oder durch Anwendung von Mischungen, die Schwefelcalcium enthalten, vorbereitet. Dem Schwitzen werden namentlich dicke Häute unterworfen. Die feuchten, auf der Fleischseite mit Kochsalz oder Holzessig eingeriebenen Häute kommen in den Schwitzkasten, einen Behälter, der mit einem Deckel verschlossen werden kann und sich an einem mäßig warmen Orte befindet, oder auch in eine Kammer, deren Temperatur man durch einströmenden Wasserdampf auf 30—50° erhöht. Bei dieser Art des Schwitzens wird die beabsichtigte Lockerung zwischen Oberhaut und Corium durch beginnende Fäulniß herbeigeführt. Beim sogenannten kalten Schwitzen, wobei die Häute in feucht gehaltenen Gruben, welche gut ventilirt sind, bei einer Temperatur von 6—12° bis zu 12 Tagen liegen bleiben, tritt die Lockerung der Oberhaut ohne auffallende Fäulnißerscheinung ein. Leichtere Häute werden gekalkt, d. h. in Bottichen oder Gruben mit Kalkmilch 3—4 Wochen in Berührung gelassen. Sehr kleine Häute werden mit einer Mischung von 1 Theil Schwefelarsen mit

2—3 Theilen gelöschten Kalkes bestrichen, welche die Haare in kurzer Zeit so weit erweicht, daß sie leicht abgeschabt werden können. Statt dieser Mischung kann auch direct Calciumhydrosulfid, $Ca(SH)_2$*), verwendet werden.

Auf die eine oder die andere Weise vorbereitet, werden die Häute abgepählt, d. h. auf dem Schabebaum mit einem stumpfen Schabmesser von den Haaren befreit. Bei schweren Häuten müssen dann noch die Grundhaare mit dem scharfen Putzmesser weggenommen werden. Nun werden sie mit dem Scher- oder Finneisen auf der Fleischseite bearbeitet, um den letzten Rest von anhängendem Fleische zu entfernen.

Die so erhaltenen Blöße kommen in die Schwellbeize, welche man durch Gährung von Gerstenschrot oder Weizenkleie erhält, um daselbst infolge der Einwirkung der bei dieser Gährung auftretenden Milchsäure allen Kalk und unlösliche Calciumverbindungen, die sich noch in der Haut befinden, zu verlieren und zu schwellen. Durch das Schwellen vermehrt sich infolge der eingedrungenen Flüssigkeit und der innerhalb des Gewebes auftretenden Gasarten die Dicke der Haut um beiläufig das Doppelte.

Das nun folgende eigentliche Gerben der geschwellten Blöße kann nun in verschiedener Weise stattfinden. Zur Herstellung des Sohlenleders ist das »Einsetzen« in Gruben gebräuchlich, wobei je 50—60 Häute abwechselnd mit drei Centimeter dicken Lagen von Lohe, d. i. zerkleinerter Eichen- oder Fichtenrinde, geschichtet werden. Die letzte derselben wird noch 30 Centimeter hoch mit Lohe und schließlich mit Wasser bedeckt. Man verwendet dabei nicht ausschließlich frische, sondern zum kleineren Theile bereits einmal ausgelaugte Lohe. Statt der Lohe kann man sich auch des halben Gewichtes des gerbsäurereicheren Knoppernmehls bedienen. In dieser ersten Grube verbleiben die Häute bis zu zehn Wochen und werden dann in umgekehrter Reihenfolge »im zweiten Satze« mit frischer Lohe geschlichtet und verbleiben so bis zu vier Monaten. Nun bringt man sie in den dritten Satz mit geringerer Menge Lohe zusammen und wiederholt das so lange, bis die Haut »lohgar« ist. Dickere Häute gebrauchen hierzu fast zwei Jahre. Die Lohgare erkennt man daran, daß die Haut beim Durchschneiden mit einem scharfen Messer nirgends fleischig oder hornartig erscheint, und daß das Leder beim langsamen Biegen auf der Narbenseite nicht rissig wird.

Schwächere Häute werden »in der Lohbrühe gegerbt«, d. h. sie werden anfangs in sehr verdünnte Gerbstofflösungen gebracht, wobei man öfter umrührt, die Häute zeitweilig herausnimmt, auspreßt, walkt und wieder einlegt, um so das Eindringen der Brühe zu erleichtern. Successive werden stärkere Brühen angewendet, bis nach 8 Wochen bei leichteren, nach 13 Wochen bei schwereren Häuten die Gare erreicht ist.

Durch verschiedene Kunstgriffe hat man versucht, die selbst beim Gerben in der Lohbrühe geraume Zeit in Anspruch nehmende Fabrikation des Leders

---

*) Siehe Seite 356.

abzukürzen. Die meisten diesbezüglichen Vorschläge suchen die Circulation der Lohbrühe zwischen den Häuten freizuhalten, die Häute durch fortwährendes Bewegen mit immer neuen Flüssigkeitstheilchen in Berührung zu bringen, das Eindringen der Gerbstofftheilchen durch Zuhilfenahme des luftverdünnten Raumes zu fördern und die Wirkung des Gerbstoffes auf die Haut durch Erwärmen zu beschleunigen. Auf diese Weise sind verschiedene Methoden der Schnellgerberei entstanden, auf deren Details wir uns hier nicht einlassen, wo es uns bloß darauf ankommt, dem Leser das Verständniß der wesentlichen Grundlage der Gewerbe, soweit sie auf chemischen Thatsachen beruht, zu vermitteln.

Die letzte Operation, welcher die lohgaren Häute unterworfen werden, ist das »Zurichten«. Beim Sohlenleder bezweckt man damit bloß eine Verdichtung des Gefüges. Das fast getrocknete Leder wird zu diesem Behufe über einer ebenen Steinunterlage ausgebreitet und mit hölzernen Hämmern geschlagen. Man bedient sich hierzu vielfach der Maschinenarbeit. Die Zurichtung der anderen Ledersorten ist je nach dem Zwecke, dem sie dienen sollen, verschieden.

Unter »Falzen« versteht man das Glattschaben des Leders auf der Fleischseite mit dem zweischneidigen Falzmesser. Sind stärkere Lederschichten wegzunehmen, wie dies beim Kalbleder für Schuhe nothwendig ist, so wird es mit dem »Schlichtmonde«, d. i. einem Messer mit convexer Schneide, auf der Fleischseite bearbeitet oder »geschlichtet«, wobei die Haut an einem Ende eingeklemmt und an dem anderen vom Arbeiter mit der Hand gespannt gehalten wird. Unter »Krispeln« versteht man das Lockern der Narbe, welche unmittelbar nach dem Trocknen des lohgaren Leders glatt und ungleich aussieht. Diese Operation besteht darin, daß man die Hautstelle, welche gekrispelt werden soll, umbiegt, während die übrige Haut auf dem Tische durch Klammern befestigt ist und vermittelst eines gekerbten harten Holzstückes die Falte hin- und herrollt. Andere Ledersorten pflegt man auf der Narbenseite mit Bimsstein abzuschleifen, zu »bimsen«. Soll das Leder Glanz besitzen, so wird es mit dem Pantoffel- (Kork-) Holze geglättet, oder wie das zu Sattlerarbeiten bestimmte Leder mit einer gekerbten Eisenplatte vorerst glatt gestoßen und schließlich mit dem Blankstoßcylinder, der aus Glas gefertigt ist, blank gerieben u. s. w.

Oft müssen die Häute, um sie geschmeidig zu machen, eingefettet werden, wozu man sich des Fischthrans oder eines Gemenges von Fischthran und Talg, oder einer eigenen Fettcomposition, des Gerberfettes oder Degras bedient.*) Während des Fettens ist die Haut feucht. Nach dem Trocknen ist das Fett äußerlich nicht mehr wahrnehmbar. Es ist in die feinen Zwischenräume der Hautfasern eingedrungen und macht nun das Leder nicht bloß geschmeidig, sondern trägt gewissermaßen zur Isolirung jeder einzelnen Faser

*) Siehe weiter unten bei Sämischgerberei.

von der anderen bei. Viele Ledersorten werden geschwärzt oder auch anderswie gefärbt oder auch lackirt, worauf hier nicht näher einzugehen ist, ebensowenig wie auf die Eigenthümlichkeiten der einzelnen Ledersorten, wie sie als Sohlenleder, Juchten, Saffian oder Maroquin, Corduan u. s. w. wohl Jedem bekannt sind.

Die Alaun- oder Weißgerberei kann wieder unterschieden werden in die gemeine Weißgerberei, vermittelst welcher Ziegen- und Schaffelle nach der Vorbereitung im Kalkäscher durch Anwendung von Alaun und Kochsalz und schließlich von Fett gegerbt werden; in die ungarische Weißgerberei, die sich von der gemeinen nur durch das Wegbleiben des Kalkes unterscheidet, und vermittelst welcher auch Ochsen-, Büffel-, Kuh- und Roßhäute gegerbt werden, und in die französische oder Erlanger Weißgerberei, die sich mit der Herstellung von Glacéhandschuhleder aus den Fellen junger Ziegen, Kälber und Lämmer befaßt und auch das Leder für Galanteriewaaren erzeugt.

Bei der französischen Gerberei werden die Felle nach der gewöhnlichen Vorbereitung mit einem aus Weizenmehl, Eidotter, Alaun, Kochsalz und Wasser bestehenden flüssigen Brei, der sogenannten »Nahrung« gegerbt. Es wird behauptet, daß der Kleber des Weizenmehls in Form einer Aluminiumverbindung im Vereine mit dem Fette des Eidotters gerbend wirkt und dem Producte gleichzeitig die für das Handschuhleder eigenthümliche Weichheit und Geschmeidigkeit verleiht. Mit diesem Brei bedeckt, werden die Felle einige Zeit getreten und gewalkt, möglichst rasch getrocknet, zu Bündeln vereinigt abermals gewalkt, der Länge und Quere nach ausgereckt und nach Befreiung vom Mehl vermittelst der Appretirmaschine geglättet. Da dieses Leder entweder ganz weiß oder in zarten Nuancen gefärbt in den Handel kommt, muß man sich bei seiner Fabrikation der allergrößten Reinlichkeit befleißen.

An die Weißgerberei schließen sich als neuere Methoden die Gerbung vermittelst Aluminium-, Eisen- und Chromseifen.

Die Häute nehmen Salze dieser Metalle, namentlich basische, sehr leicht auf, gehen aber durch Berührung mit Wasser wieder in einen, ihren ursprünglichen ähnlichen Zustand über. Um sie wasserfest zu machen, muß man auf der Faser irgend ein unlösliches Aluminium-, Eisen- oder Chromsalz niederschlagen, wozu sich die Seifen dieser Metalle wegen ihrer Weichheit besonders eignen. Man verfährt auf zweierlei Art. Entweder imprägnirt man die vorbereitete Haut mit einer fünfprocentigen Lösung von Kaliseife und bringt sie dann in ein Bad des gerbenden Salzes, z. B. Alaun, oder man versetzt das Gerbsalz mit Seifenlösung und knetet die Haut in dem so entstandenen Niederschlage durch. Das mit Hilfe von basischem Ferrisulfat und Eisenseife erzeugte Eisenleder, sowie das mit Chromsalzen dargestellte chromgare oder Mineralleder haben wegen ihrer abnormen Farbe, wie es scheint, keinen besonderen Anklang gefunden.

Durch die **Sämisch-** oder **Oelgerberei**, die sich ausschließlich des Fettes oder Thranes als gerbenden Materials bedient, werden die Felle von Schafen, Rehen, Hirschen in Oelleder, wie es zur Anfertigung von waschledernen Handschuhen, chirurgischen Bandagen, Gamaschen u. dgl. dient, umgewandelt. Dieses Leder hat eine weiche wollige Beschaffenheit und verliert seine Gerbung durch Wasser nicht (Waschleder).

Vor dem Gerben wird die Narbe meist entfernt, weshalb beide Seiten des Waschleders gleich sind, nur dünneren Fellen beläßt man die Narbe; die Vorbereitung ist dieselbe, wie in der Weißgerberei. Die eigentliche Gerbung erfolgt, indem man sie auf der Narbenseite einfettet und zu Bündeln vereinigt, einige Stunden walkt, wieder ölt und dies abwechselnd so lange wiederholt, bis die Felle ihr Wasser vollständig verloren und durch Fett ersetzt haben. Nach jedem Walken läßt man die Felle so lange an der Luft liegen, bis ihre Oberfläche trocken erscheint. Haben sie genug Fett, was man an einem eigenthümlichen, an Stelle des Fleischgeruches tretenden Dufte erkennt, so werden sie zu Haufen geschichtet und zeitweise zur Vermeidung von Ueberhitzung gelüftet, an einem warmen Orte einer Art von Gährung überlassen. Dabei geht ein Theil des Fettes eine eigenthümliche Art einer festeren Verbindung mit der Hautfaser ein, während ein Theil, fast die Hälfte, unverbunden bleibt. Das Ende der Gährung erkennt man an einer eigenthümlich gelben Farbe des Leders. Die Sämischgerber bezeichnen diese Operation als das »**Färben in der Braut**«. Der Ueberschuß des Fettes wird nun durch lauwarme Potaschelösung entfernt, das Leder getrocknet und schließlich gewalkt. Das aus der Potasche bei längerem Stehen sich abscheidende Fett ist eben jenes Degras oder Gerberfett, mit welchem man lohgares Leder zurichtet.

Gerbstoffe und Tintenmaterialien.

Bei Besprechung der Lohgerberei wurde erwähnt, daß diese Art der Verarbeitung der Thierhäute in der Einwirkung des in der Eichenrinde oder in den Knoppern enthaltenen Gerbstoffes auf das Corium besteht.

Unter **Gerbstoffen** versteht man eine Anzahl von in chemischer Hinsicht verschiedenen, im Pflanzenreiche sehr verbreiteten Stoffen, denen folgende charakteristische Eigenschaften zukommen: sie besitzen den Charakter schwacher Säuren, schmecken herb, zusammenziehend, geben mit Leimlösung unlösliche Niederschläge, erzeugen in Lösungen des Cinchonins sowie anderer Alkaloide ebenso in Eiweißlösungen Fällungen, färben sich bei Abwesenheit von freien Mineralsäuren und freiem Alkali oder Alkalicarbonaten auf Zusatz von Ferrisalzen in sehr verdünnter Lösung schwarzblau oder grün, während sie in concentrirter Lösung mit demselben Reagens dunkle Fällungen von gerbsaurem Eisen liefern, sie reduciren gelöste Verbindungen der Edelmetalle, sie verwandeln endlich Thierhaut in Leder.

Man unterscheidet pathologische oder unnatürliche und physiologische oder natürliche Gerbstoffe. Die ersteren sind in infolge von Verletzungen krankhaft veränderten Pflanzenorganen enthalten, so in den Galläpfeln und in den Knoppern. Die letzteren stammen aus normal entwickelten Organen. Nach Wagner eignet sich nur der physiologische Gerbstoff zum Gerben der Thierhaut.

Unter den eigentlichen Gerbmaterialien obenan steht die Eichenrinde, nicht so sehr, weil sie das gerbstoffreichste Material darstellt, als weil sie bei der großen geographischen Verbreitung der Eiche und bei ihrer sonstigen Verwendbarkeit am leichtesten zugänglich ist. Italienische Eichenrinde enthält 6·36, ungarische 7·25, französische 8·47, französische Prima-Eichenrinde 10·47 Procent Gerbstoffe. Aus diesen Sorten dargestellter Extract enthält im trockenen Zustande in derselben Reihenfolge 37·41, 38·98, 43·10 und 45·05 Procent Gerbstoffe.

Die Eichenrindengerbsäure, deren Zusammensetzung noch strittig ist, gehört wie das Tannin zu den eisenbläuenden Gerbsäuren, unterscheidet sich aber von diesen dadurch, daß es bei der trockenen Destillation nicht in Pyrogallol, sondern in Brenzkatechin (m. Dioxybenzol) übergeht. Sie steht in sehr naher Beziehung zu den gleichfalls in der Eichenrinde enthaltenen Eichenroth oder Eichenphlobaphen, welches zwar im reinen Wasser unlöslich ist, sich jedoch in wässeriger Eichenrindengerbsäure löst und daher in die Lohbrühe übergeht. Es entsteht auch aus der Eichengerbsäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Nach Grabowsky und nach Böttinger ist die Eichengerbsäure ein Glucosid des Eichenrothes, d. h. es wird beim Kochen mit Säuren durch die Aufnahme der Elemente des Wassers in Eichenroth und in einen Zucker gespalten.

Ungefähr ebenso gerbstoffreich ist die Fichtenrinde mit circa 7 Procent Gerbstoff im Durchschnitte. Man verwendet sie hauptsächlich zur Erzeugung von Sohlenleder. An manchen Orten bedient man sich zu demselben Zwecke der Tannenrinde mit 4—8 Procent und der Erlenrinde mit 3—5 Procent Gerbstoff. Die in Amerika vielfach gebrauchte Hemlockrinde stammt von der Schierlingstanne, Pinus canadensis. Weidenrinde mit 3—5 Procent Gerbsäure dient zur Erzeugung des dänischen Handschuhleders, und die Rinde der Sandweide wird bei der Fabrikation des Juchten in Rußland gebraucht. Hie und da findet man den Gebrauch der Ulmenrinde mit 3—4 Procent, der Roßkastanienrinde mit circa 2 Procent und der Buchenrinde mit ungefähr ebensoviel Gerbstoff.

Die Fichtengerbsäure ist nach der Formel $C_{21} H_{20} O_{10}$ zusammengesetzt. Das gleichfalls in der Fichtenrinde enthaltene Fichtenroth oder Fichtenphlobaphen, $C_{42} H_{34} O_{17}$, ist seiner Zusammensetzung nach ein Anhydrid der Fichtengerbsäure. Die Formel der Hemlockgerbsäure ist $C_{20} H_{18} O_{10}$, die des Hemlockroths $C_{40} H_{30} O_{17}$. Die Kenntniß dieser Gerbsäuren ist eine noch

mangelhaftere als die der Eichengerbsäure. Die Gerbsäuren der anderen oben aufgezählten Rinden sind fast noch gar nicht untersucht.

Nach der Eichen- und Fichtenrinde ist als das nächstwichtigste Gerbmittel der Sumach oder Schmack zu nennen. Man versteht darunter die Blätter und Blattstiele des in Sicilien, Syrien, Algerien und in Nordamerika theils wild wachsenden, theils cultivirten Gerbersumachs (Rhus coriaria und Rhus typhina), einer strauchartigen Pflanze. Der echte Sumach des Handels bildet ein grobes gelbgrünes oder graugrünes Pulver. Am geschätztesten ist der sicilianische Sumach. Er enthält 13—16·5 Procent einer dem Tannin der Galläpfel sehr ähnlichen Gerbsäure neben einer geringen Menge Gallussäure. Bei langer Aufbewahrung vermindert sich infolge eines gährungsartigen Vorganges der Gerbstoffgehalt. Neben Gerbstoff wurde im Sumach ein gelber, dem Quercitrin ähnlicher Farbstoff beobachtet. Neben dem echten Sumach findet sich im Handel die als unechter, venetianischer oder italienischer Sumach bezeichnete Sorte, in Tirol Rausch genannt. Sie besteht aus den getrockneten und dann zerstampften Blättern, Blattstielen und jungen Zweigen des Perrückenbaumes, desselben, der auch das Fisetholz liefert, und wird hauptsächlich in Ungarn, der Türkei und Tirol gesammelt und verbraucht.

Unter Dividivi oder Libidibi versteht man die getrockneten Schoten der in Caraccas und Macaraibo, sowie auf mehreren Inseln der Antillen einheimischen Poinciania coriaria, die um die Mitte des XVIII. Jahrhunderts von den Spaniern nach Europa gebracht wurden. Die Schoten des Handels sind circa 6 Centimeter lang, S-förmig gebogen, von braunrother Farbe und fühlen sich rauh an. Sie enthalten glatte, eiförmige olivgrüne Samen. Ihr Gerbstoff — circa 30 Procent — ist in der äußeren Rinde enthalten. Er wird von Löwe als Ellagengerbsäure, $C_{14}H_{10}O_{10}$, bezeichnet und ist von der Galläpfelgerbsäure verschieden.

Die natürlichen Knoppern, Valonia, Eckerdoppen, entstehen nicht wie die unnatürlichen durch den Stich eines Insects, sondern sind die natürlichen Fruchtbecher der in Kleinasien und auf den griechischen Inseln einheimischen Quercus aegilops und Valonia camata. Sie kommen mit oder ohne Eichel in den Handel. Die letzteren sind mehr gesucht. Charakteristisch für dieses Gerbmittel sind die dicken, stumpfen oder eckigen, abstehenden, großen Kelchschuppen, die auch für sich unter dem Namen Drillot eine Handelswaare bilden. Die Valonia enthält 31—35 Procent, Drillot 43—45 Procent Gerbstoff, der dem des Sumachs ähnlich zu sein scheint.

Katechu ist der zur Trockene verdampfte wässerige Extract von Acacia catechu. Dieser Gerbstoff wird in der Heimat der Mutterpflanze, Ost- und Hinterindien, erzeugt und kommt in zwei Sorten vor: Bombay-Katechu, in ungleich großen, quadratischen, nicht immer ganz regelmäßigen, auf einer Seite ebenen, auf der anderen schwach convexen Stücken, von

Blättern einer Palmenart durchsetzt, von schwarzbrauner oder lederbrauner Farbe, fettglänzendem Bruche, außen matt und leicht zerreiblich, und bengalischer Katechu, große unregelmäßige Kuchen, außen gleichmäßig braun, innen heller und dunkler geschichtet, ziemlich schwer und fest. Im Katechu ist das Katechin enthalten, $C_{21} H_{20} O_9 + 5 H_2 O$, oder nach Etti $C_{18} H_{18} O_8$, kleine nadelförmige Kryställchen vom Schmelzpunkte 217°, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem. Bei der trockenen Destillation zerfällt die Verbindung in Brenzkatechin- oder o-Dihydroxybenzol, Phenol und Essigsäure. Vom Katechin leitet sich durch Verlust von mehr oder weniger Wasser eine Anzahl von Anhydriden ab, deren erstes $C_{21} H_{18} O_8$, die eigentliche Katechugerbsäure — 40—50 Procent des Katechu — ist. Katechugerbsäure ist in kaltem Wasser leicht löslich und wird durch Leim und Eiweißlösung vollständig gefällt. Sie bildet ein amorphes dunkelröthlichbraunes Pulver.

Dem Katechu sehr ähnlich sind nach Bereitungsweise und Anwendbarkeit zum Gerben und Schwarzfärben Gambir und Kino. Das erstere ist ein auf Sumatra, Singapore und Malakka aus den Blättern und jungen Zweigen von Nauclea Gambir oder Uncaria Gambir bereiteter Extract. Es bildet kleine leicht zerreibliche Würfel von erdigem Bruche und zimmtbrauner Farbe. Kino ist der eingetrocknete Saft verschiedener Pflanzen und zwar das afrikanische Kino von Pterocarpus erinaceus, das ostindische von Pterocarpus Marsupium und von Buba frondosa, das westindische von Coccoloba uvifera, das neuholländische von Eucalyptus resinifera. Es bildet kleine, scharfkantige, spröde, zu einem braunen Pulver leicht zerreibliche schwarze Stücke, von zusammenziehendem, hintennach süßlichem Geschmacke, in siedendem Wasser und in Alkohol fast vollkommen zu einer blutrothen Flüssigkeit löslich. Es enthält 30—40 Procent Kinogerbsäure, die der Katechugerbsäure sehr ähnlich ist, ferner Kinoroth und Brenzkatechin. Kino und Katechu werden namentlich bei der Schnellgerberei verwendet.

Andere natürliche Gerbstoffe seien hier nur kurz erwähnt. So der indische Gallus oder Bablah, aus den Schoten der in Ostindien wachsenden Acacia Bambolah, mit 15—20 Procent Gerbstoff, Algarobilla, bestehend aus den Samenkapseln und der Rinde der in Chile einheimischen Prosopis pallida oder Balsamocarpon brevifolium, mit 67 Procent Gerbstoff, die aus Ostindien kommenden Myrobalanen, das sind die Früchte von Terminalia citrina, T. Bellirica, T. Chebula, mit nur wenig Gerbstoff, Henné oder Henna, bestehend aus den pulverisirten Blättern der in Arabien und Algier wachsenden Lawsonia inermis, sehr gerbstoffreich, jedoch mehr in der Seidenfärberei als in der Gerberei verwendet.

Die im Vorstehenden aufgezählten Gerbstoffe dienen theils ausschließlich zum Gerben, wie die Eichen-, Fichten-, Weiden-, Ulmen-, Roßkastanien- und Buchenrinde, theils sowohl zum Gerben als zum Schwarzfärben wie

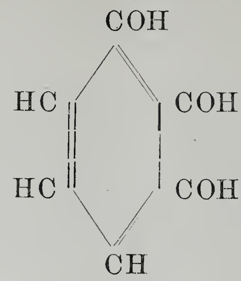
Sumach, Dividivi, Valonia, Katechu, Gambir, Kino u. s. w. Fast ausschließlich zum Schwarzfärben und zur Bereitung von Tinte dienen die im Nachfolgenden beschriebenen pathologischen oder unnatürlichen Gerbstoffe: die verschiedenen Galläpfelsorten und die unnatürlichen Knoppern.

Die unnatürlichen Knoppern entstehen durch den Stich einer Gallwespenart und durch das Einlegen ihrer Eier in Form eckiger Auswüchse an den jungen Früchten verschiedener Eichen. Sie gelangen hauptsächlich aus Ungarn und der Levante in den Handel. Ihre Gerbsäure ist von der der Galläpfel verschieden, indem sie nicht wie diese beim Erhitzen Pyrogallol liefert. Außerdem ist sie im Gegensatze zu jener zum Gerben geeignet.

Die eigentlichen Galläpfel, wie sie im Handel vorkommen, entstehen durch den Stich der Gallwespe auf den jungen Blattknospen und Aesten einer in Kleinasien, Syrien und Griechenland vorkommenden strauchartigen Eichenart (Quercus Lusitanica varia tinctoria), infolge des durch die Verletzung bewirkten überreichlichen Säftezuflusses in Form eines Auswuchses. Innerhalb desselben befinden sich die vom Insect gelegten Eier, die sich zu Larven nnd weiterhin zu den vollkommenen Insecten entwickeln, um nach Durchbohrung des Gallapfels denselben zu verlassen. Es gelten die noch nicht durchbohrten Galläpfel, die noch das mehr oder weniger entwickeltete Insect enthalten, als die besseren. Man unterscheidet folgende Galläpfelsorten: 1. Aleppo- oder schwarze Galläpfel, kugelig, auf der oberen Hälfte mit warzenformigen oder stacheligen Erhöhungen versehen, dunkelolivgrün oder dunkelgrau, hart, aber leicht zerbrechlich, nicht durchbohrt. 2. Weiße Galläpfel derselben Provenienz, durchbohrt, röthlichgelb oder gelblichbraun, relativ leicht. 3. Europäische Galläpfel, leichter und gerbstoffärmer als die Alepposorte, daher minderwertig. 4. Türkische Galläpfel mit 60—70 Procent Gerbsäure (Tannin). 5. Chinesische oder japanesische Galläpfel, graue, längliche, hohle Knollen mit filzartiger Oberfläche, mitunter oval, meist aber ganz unregelmäßig gestaltet, nach dem Abreiben des Filzes röthlichbraun. Die Oberfläche ist mit Knötchen oder hornartigen Erhebungen besetzt. Sie enthalten 70—77 Procent einer Gerbsäure — Tannin — die mit denen der Aleppogalläpfel identisch ist. Sie entstehen durch den Stich von Aphis chinensis (Bell) auf den Blattstielen und Zweigen von Rhus semialata (Murray), einer in China, Japan und Nordindien einheimischen Pflanze, und befinden sich erst seit etwa dreißig Jahren im Handel. 6. Bokhara-Galläpfel kommen in Indien in den Handel, gelangen jedoch nur selten zum Export. 7. Pistacia-Galläpfel bilden sich auf den Zweigen von Pistacia Terebinthus durch den Stich einer Aphisart.

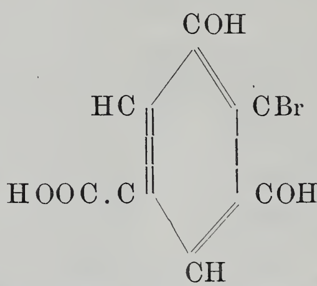
Das Tannin oder die Galläpfelgerbsäure, $C_{14} H_{10} O_9$, gehört zu den best studirten Gerbstoffen. Sie enthält um die Elemente von einem Molecül Wasser weniger als zwei Molecüle Gallussäure, $C_7 H_6 O_5$. Letztere

zerfällt bei der trockenen Destillation glatt in CO_2 und Pyrogallol, von dem wir wissen, daß es vicinales Trihydroxybenzol,



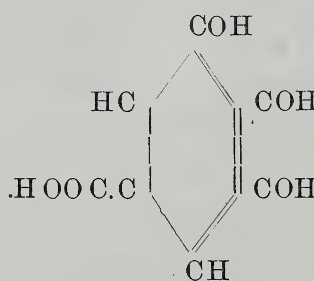
,

ist. Daraus und aus ihrer Entstehung aus der gebromten symmetrischen Dioxybenzoësäure,



,

durch Schmelzen mit Kali ergibt sich für die Gallussäure die Constitutionsformel:



.

Die nahen Beziehungen zwischen Tannin und Gallussäure gehen auch aus der Thatsache hervor, daß erstere beim Kochen ihrer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und durch Schimmelpilze in letztere übergeht:

$$C_{14}H_{10}O_9 + H_2O = 2\,C_7H_6O_5.$$

In welcher Weise zwei Molecüle Gallussäure zu einem Molecül Tannin gebunden sind, ist nicht genauer bekannt. In unreiner Form gewinnt man das Tannin einfach durch Extrahiren von gepulverten Galläpfeln mit Wasser und Abdampfen der gewonnenen filtrirten Lösung zur Trockene. In reiner Form wird es gewonnen, indem man das Galläpfelpulver mit einem

Gemisch von 30 Volum Aether, 4 Volum Wasser und 1 Volum Alkohol von 90 Procent auszieht. Man erhält so eine syrupdicke Tanninlösung, über der sich eine Schichte Aether befindet, der verunreinigende Substanzen aufgenommen hat. Der Aether wird abgegossen, der Syrup mit dem doppelten Volum frischen Aethers durchgeschüttelt, nach eintägigem Stehen wieder vom Aether getrennt und eingedünstet. Will man das Tannin farblos haben — gewöhnlich ist es mehr oder weniger braun — so versetzt man die letzterhaltene Lösung vor dem Eindunsten so lange mit kleinen Mengen Bleizuckerlösung, bis die Füllung rein weiß ist. Der Farbstoff ist in den ersten Niederschlägen enthalten. Nun wird die ganze noch in Lösung vorhandene Gerbsäure durch Zusatz von genügenden Mengen Bleizuckers gefällt, der Niederschlag gut gewaschen und unter heißem Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat von Schwefelblei liefert, im Vacuum verdunstet, farblose Galläpfelgerbsäure.

So dargestellt, bildet das Tannin ein amorphes Pulver von stark zusammenziehendem Geschmacke, leicht löslich in Wasser, weniger in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Mit Eisenchlorid liefert sie eine schwarze und in concentrirter Lösung mit Eisenvitriol eine weiße, gallertige Fällung, die an der Luft blau wird. Sie wird namentlich in alkalischer Lösung leicht oxydirt, sogar schon durch den Sauerstoff der Luft. Dementsprechend reducirt sie Fehling'sche Lösung, ebenso Silber- und Goldlösungen. Sie wird aus ihrer wässerigen Lösung durch verdünnte Mineralsäuren sowie durch Alkalichloride und Alkaliacetate, nicht aber durch die Nitrate und Sulfate der Alkalimetalle gefällt. Sie bildet mit Leim, vielen Alkaloiden und Eiweißkörpern unlösliche Verbindungen. Tannin wird als zusammenziehendes Mittel vielfach in der Medicin, ferner in der Färberei und als Rohmaterial zur Darstellung von Tinte verwendet. Zum Gerben ist sie nicht geeignet.

Die Galläpfeltinte, erhalten durch Vermengen eines Galläpfelaufgusses mit Eisenvitriol- und Gummilösung, besteht aus in Wasser suspendirtem, gerbsaurem und gallussaurem Eisen, das durch das Gummi-Arabicum in der Flüssigkeit schwebend erhalten bleibt. In der sogenannten Alizarintinte, die überdies noch Indigolösung enthält, ist die in Wasser unlösliche Eisenverbindung durch freie Schwefelsäure gelöst. Sie dunkelt nach, weil die freie Säure durch die im Papiere vorhandenen Säuren und das Ammoniak der Luft abgestumpft wird. Gallussaures und gerbsaures Eisen löst sich eben in freier Mineralsäure mit grüner Farbe und fällt beim Neutralisiren wieder schwarzblau heraus.

Ein gutes Recept zur Darstellung von schwarzer Galläpfeltinte ist das nachstehende. 1 Kilogramm zerstoßener Galläpfel und 150 Gramm Blauholz werden mit 5 Liter heißen Wassers extrahirt, eine Auflösung von 600 Gramm Gummi-Arabicum in 2·5 Liter Wasser und von 500 Gramm

Eisenvitriol in 3 Liter Wasser dazugegossen und die gesammte Flüssigkeitsmenge auf 16 Liter ergänzt.

Tannintinte wird durch Lösen von 12 Gramm Tannin, 40 Gramm Eisenvitriol und 50 Gramm Gummi-Arabicum in 1 Liter heißen destillirten Wassers erhalten.

Leonhardi's Alizarintinte wird dargestellt, indem man 42 Theile Galläpfel und 3 Theile Krapp mit Wasser auszieht, so daß 120 Theile Lösung entstehen und 1·5 Theile einer gesättigten Lösung von Indigo in rauchender Schwefelsäure, 5·2 Theile Eisenvitriol und 2 Theile Ferriacetat (holzessigsaures Eisen) in Form gesättigter Lösungen hinzufügt.

Alle mit Hilfe von Eisenpräparaten dargestellten Tinten greifen Stahlfedern an und vergilben mit der Zeit. Von diesen Fehlern ist die Blauholztinte frei, deren Bereitung hier folgt. Man extrahirt 1 Theil Blauholz mit 8 Theilen Wasser in der Hitze und fügt zu 1000 Theilen des Auszuges 1 Theil gelbes Kaliumchromat, $K_2 Cr O_4$, und, um das Schimmeln zu verhüten, etwas Quecksilberchloridlösung hinzu. Der färbende Bestandtheil ist hier eine Verbindung von Hämateïn mit Chromoxyd.

Eine Abkochung von 750 Theilen Blauholz, 35 Theilen Alaun und 31 Theilen Gummi-Arabicum mit 6 Liter Wasser liefert die in Frankreich vielbenützte röthlichblaue Tinte von Rouen (Encre rouennaise).

In sehr einfacher Weise wird die schöne schwarze Indulintinte von Coupier und Collin durch Auflösen von 1 Theil Indulin in 50 Theilen Wasser dargestellt. Die zahlreichen Tintenpulver, die im Handel vorkommen, bestehen ausschließlich aus Indulin oder Nigrosin.

Bei dieser Gelegenheit soll auch, wiewohl sie mit den Gerbstoffen nichts zu thun hat, die Darstellung einiger farbiger und sonstiger Tinten mitgetheilt werden.

Zur Darstellung rother Tinte werden 250 Gramm Rothholz, 30 Gramm Alaun und 30 Gramm Weinstein mit 2 Liter Wasser bis auf 1 Liter eingekocht, heiß durch Leinwand geseiht und 30 Gramm Gummi-Arabicum nebst 30 Gramm Zucker hinzugefügt. Oder man löst 0·2 Gramm Carmin in 15 Gramm Salmiakgeist und fügt eine Auflösung von 1 Gramm Gummi-Arabicum in 50 Gramm Wasser hinzu. Bei weitem einfacher ist es, 1 Theil Eosin in 200 Theilen Wasser zu lösen und etwas Gummilösung beizumischen.

Violette Tinte wird in derselben Weise mit Hilfe von Methylviolett, blaue vermittelst Methylenblau oder durch Auflösen von Berlinerblau in Oxalsäurelösung gewonnen.

Copirtinten sind entweder mit viel Gummi oder Zucker versetzte concentrirte Galläpfeltinten oder bloße mit Gummi verdickte Theerfarbstofflösungen.

Das Schimmeln der Schreibtinten wird durch Zusatz von Phenol verhütet.

Als »sympathetische« Tinten werden Präparate bezeichnet, die unter gewöhnlichen Umständen unsichtbare Schrift liefern, die erst nach Anwendung bestimmter, von Fall zu Fall verschieden sein sollender Kunstgriffe sichtbar gemacht wird. Indeß läßt sich jede sympathetische Schrift durch starkes Erhitzen des Papiers oder durch Einreiben mit Kohlepulver oder Einwirkung verschiedener Reagentien sichtbar hervorrufen. Wenn sie dazu dienen sollen, damit Geschriebenes nur Eingeweihten lesbar zu machen, erfüllen die sympathetischen Tinten demnach ihren Zweck nur unvollkommen oder gar nicht. Die zu dieser Spielerei am häufigsten angewandten Präparate sind: verdünnte Nickelsalzlösung, beim Erwärmen gelb hervortretend; verdünnte Kobaltsalzlösung, in der Wärme sich bläuend, beide in der Kälte unsichtbare Schriftzüge liefernd; verdünnte Lösung von gelbem Blutlaugensalze, nur auf eisenfreiem Papier anwendbar, wird mit Ferrisalzlösungen blau, verdünnte Kupfervitriollösung wird durch Ammoniakdämpfe blau, Lösungen von Blei- und von Quecksilbersalzen werden durch H_2S schwarz u. s. w.

Als Metalltinten, d. h. zum Schreiben auf Metall dienen: für Weißblech eine Auflösung von 1 Theil Kupfer in 100 Theilen 10procentiger Salpetersäure, für Zink eine Lösung von gleichen Theilen Kupferacetat und Chlorammonium in Wasser, für Kupfer und Silber eine Lösung von Grauspießglanz (Sb_2S_3) in Kalilauge.

Merktinte zum Zeichnen der Wäsche soll Schriftzüge liefern, die der wiederholten Einwirkung der Seife und der Soda widerstehen. Am häufigsten verwendet man die Silbertinte, die man erhält, wenn man 11 Theile Silbernitrat zusammen mit 22 Theilen Soda, 50 Theilen Gummi-Arabicum und 2 Theilen Saftgrün in einer Mischung von 23 Theilen Salmiakgeist und 13 Theilen Wasser löst. (Vorschrift von Kind.) Die Schrift wird unter dem Bügeleisen schwarz und ist sehr haltbar. Die unter dem Namen Jetolin gangbare Merktinte erzeugt auf der Faser Anilinschwarz. (Siehe dieses.)

Eine völlig unauslöschliche und unzerstörbare Tinte zum Schreiben von Documenten, die eine möglichst lange Dauer haben sollen, ist nicht bekannt. Doch ist die Vanadintinte von Berzelius wenigstens gegenüber der Einwirkung von Säuren und Alkalien sehr widerstandsfähig und behält, so weit sich dies nach der relativ kurzen Zeit ihrer Anwendung (60—70 Jahre) beurtheilen läßt, ihre Schwärze lange Zeit hindurch bei. Sie wird durch Zusatz von vanadinsaurem Ammonium zu Galläpfelextract dargestellt. Sie ist sehr schwarz und wird zwar durch Säuren und Alkalien mattblau, bleibt aber immer leserlich. Ihrer allgemeineren Anwendung steht der noch immer hohe Preis des Ammoniumvanadats entgegen. Billiger und immerhin sehr widerstandsfähig ist Coathupe's Schellacktinte. Sie wird erhalten, indem man 2 Gewichtstheile Schellack mit einem

Gewichtstheile Borax und 18 Theilen Wasser zu einer homogenen Masse verkocht, nach dem Erkalten filtrirt, einen Gewichtstheil dicker Gummilösung und eine beliebige Menge Indigopulver und Kienruß feinster Vertheilung einrührt. Nun wird abermals zum Sieden erhitzt, unter stetem Rühren erkalten gelassen und nach längerem Stehen vom Bodensatze abgegossen. Den Alkalien widersteht diese Tinte jedoch nicht. Um unauslöschliche Schrift herzustellen, empfiehlt Kind folgendes Verfahren. Man schreibe mit einer Mischung von 1 Theil Honig und 16 Theilen 16procentiger Schwefelsäure, die mit Indigo gefärbt ist, mit Hilfe eines Gänsekiels und überfahre die getrocknete Schrift mit einem heißen Bügeleisen. Durch die Schwefelsäure und die Wirkung der Wärme wird der Honig verkohlt, aber auch das Papier angegriffen.

Die lithographische Tinte soll den lithographischen Stein an den Stellen, auf welchen sie aufgetragen ist, zur Annahme von fetter Druckfarbe befähigen, während die übrigen Stellen des Steines, der aus einem porösen feinkörnigen Kalkschiefer besteht, mit Gummilösung getränkt, die Farbe abstoßen. Dieser Zweck wird erreicht, indem man die Tinte aus harzigen und fetten Materialien zusammensetzt. So besteht eine dieser Tinten aus 16 Theilen Wachs, 12 Theilen Schellack, 8 Theilen Mastix, 6 Theilen reinem Talg, 6 Theilen harter Talgseife, 4 Theilen calcinirtem Ruß und 1 Theil venetianischem Terpentin, die fein vertheilt und in der Wärme sehr innig verrieben werden. Die Zeichnung wird mittelst dieser Tinte auf dem eben geschliffenen Stein — der beste ist der von Solenhofen in Bayern — entworfen, selbstverständlich verkehrt und hierauf derselbe mit verdünnter Salpetersäure geätzt. Die Säure greift wegen der fettigen Beschaffenheit der Tinte nur die freien Stellen des Steines an. Dadurch tritt die Zeichnung schwach erhaben hervor. Dann wird mit Gummilösung getränkt, die wiederum nur an den geätzten Stellen haften bleibt, mit der Druckerschwärze überfahren, die nun bloß an den fettigen, schwach erhabenen Stellen adhärirt, und abgedruckt. Eine andere lithographische Tinte enthält $3^1/_2$ Theile Talg, 6 Theile weißes Wachs, 6 Theile Seife, $4^1/_2$ Theile Schellack, 3 Theile Mastix, 1 Theil Butter, $^1/_2$ Theil Federharz in Lavendelöl gelöst und $2^1/_2$ Theile Ruß. Die Brüsseler Mischung von Vielle besteht aus 1 Theil Guttapercha, 7 Theilen Terpentinöl, 2 Theilen Stearin, Talg oder Wachs und 3 Theilen Lampenschwarz. Die autographische Tinte besitzt eine ähnliche Zusammensetzung, nur muß sie etwas flüssiger sein, da man beim autographischen Verfahren nicht auf dem Steine selbst, sondern auf Papier schreibt, welches eine besondere Art von Leimung erfahren hat. Die Schrift wird vom Papiere auf den Stein umgedruckt. Eine gute autographische Tinte erhält man durch Schmelzen und inniges Mengen von 10 Theilen weißem Wachs, 10 Theilen trockener Seife, 5 Theilen Schellack, 5 Theilen Mastix, 5 Theilen Hammeltalg, 5 Theilen Ruß und so viel Terpentinöl, daß die Mischung leicht fließt. Das beschriebene Papier wird

mit der Schriftseite auf den Stein gelegt, beides in die Presse gegeben und, wenn nach einiger Zeit die Schrift auf dem Steine gut haftet, das Papier nach Aufweichen mit Wasser losgelöst. Nun kann geätzt, gummirt und gedruckt werden.

Nachweis und Bestimmung von Gerbstoffen. Um die Gegenwart von Gerbsäure qualitativ nachzuweisen, wird die zu untersuchende Substanz beziehungsweise ihr wässeriger Extract mit einem Ferrisalze, ein zweiter Theil mit Leimlösung, ein dritter mit Cinchoninlösung geprüft. Es ist Gerbstoff vorhanden, wenn das Eisensalz eine schwarzblaue oder grüne Färbung oder Füllung hervorruft, die Leim- und Cinchoninlösung einen Niederschlag erzeugen. Die Eisenreaction muß bei Abwesenheit freier Mineral- oder stärkerer organischer Säuren auszuführen sein. Eventuell ist die Probelösung mit so viel Natriumcarbonat zu versetzen, bis die Reaction nur mehr sehr schwach sauer ist. Zur Bestimmung der in einem Gerb- (oder Tinten-) Material vorhandenen Quantität Gerbsäure bedient man sich verschiedener Methoden, von denen jedoch keine ganz einwurfsfrei ist. 1. Methode von Davy: Eine gewogene Menge trockener Thierhaut wird in die Lösung der gewogenen Probe eingelegt und, nachdem sie allen vorhandenen Gerbstoff aufgenommen, in trockenem Zustande wieder gewogen. Die Gewichtszunahme entspricht der aufgenommenen und im Gerbmaterial vorhanden gewesenen Gerbsäure. 2. Maßanalytische Methode von Fehling und Müller: Man füllt die aus einer bekannten Gewichtsmenge hergestellte Lösung mit gerade zureichender Menge einer alaunhältigen Leimlösung, von der bekannt ist, wie viel Gerbsäure je 1 Centimeter derselben zu präcipitiren imstande ist. Die verbrauchte Zahl Kubikcentimeter Leimlösung, multiplicirt mit dem Wirkungswerte eines Kubikcentimeters, gibt die gesuchte Menge Gerbsäure. 3. Die aräometrische Methode von Hammer: Man bestimmt das specifische Gewicht der ursprünglichen Gerbsäurelösung und der durch Thierhaut von Gerbsäure befreiten. Die Differenz der specifischen Gewichte gibt mit Hilfe der zu diesem Zwecke ausgearbeiteten Tabellen den Gerbsäuregehalt. 4. Methode von Wagner: Fällung der Gerbsäure durch titrirte Cinchoninlösung. 5. Verfahren von Löwenthal: Zerstörung der Gerbsäure durch die eben zureichende Menge einer Kaliumpermanganatlösung, von der bekannt ist, wie viel Gerbsäure 1 Kubikcentimeter derselben vollständig zu oxydiren vermag. Da dieses Verfahren in der Form, die ihm zuletzt von Simand gegeben wurde, das jetzt häufigst angewandte ist, mag darauf etwas näher eingegangen werden. Die Gerbsäure direct mit Kaliumpermanganat zu titriren, geht nicht an, weil durch Wasser aus den Gerbmaterialien nicht bloß Gerbstoffe, sondern auch andere durch Kaliumpermanganat oxydirbare Stoffe oxydirt werden. Man führt daher zwei Titrationen aus, eine, durch welche die Gerbsäure sammt der Nichtgerbsäure oxydirt wird und eine zweite, bei welcher nur die Nichtgerbsäure bestimmt wird. Die Differenz beider Kaliumpermanganatmengen gibt, mit dem Wirkungswerte

eines Kubikcentimeters multiplicirt, die Menge Gerbsäure in dem in Arbeit genommenen Theile der Probe an. Um die zweite Titration zu ermöglichen, wird der Lösung die Gerbsäure vermittelst thierischer Haut oder des Pulvers entzogen, das man aus Knochen durch Entfetten, Extraction mit Salzsäure, Waschen mit Wasser, Trocknen und Mahlen des ungelösten Rückstandes erhält (leimgebendes Gewebe). Um sicher zu sein, daß die Oxydation vollständig ist, wird bei jeder Titration die gleiche Menge Indigcarminlösung von solcher Concentration hinzugethan, daß sie von einem gleichen Volumen einer Kaliumpermanganatlösung, die 1 Gramm $KMnO_4$ in 1 Liter enthält, entfärbt wird. Es wird nach Zusatz der von 20 Kubikcentimeter freie Schwefelsäure enthaltenden Indigolösung so viel $KMnO_4$ aus einer Burette zufließen gelassen, daß die blaue Färbung eben in Gelb übergeht. Dann ist sicher alle Gerbsäure oxydirt. Da bei beiden Titrationen die gleiche Menge Indigolösung zugesetzt wird, wird die Differenz an in beiden Fällen verbrauchtem Kaliumpermanganat durch den Verbrauch des Oxydationsmittels seitens des Indigio nicht beeinflußt. Zur Herstellung des Gerbstoffextractes werden, je nach dem größeren oder geringeren Gerbsäuregehalte, 3 bis 15 Gramm des Untersuchungsmaterials viermal mit heißem Wasser extrahirt, die Flüssigkeit auf 1 Liter gebracht und durch ein trockenes Filter filtrirt. Die Kaliumpermanganatlösung wird auf Oxalsäure gestellt, d. h. man ermittelt, wie viel Oxalsäure 1 Kubikcentimeter derselben zu oxydiren vermag. Dieser »Oxalsäuretitre«, multiplicirt mit 0·60, gibt nach Neubauer den »Tannintitre«, d. h. jene Zahl, die anzeigt, wie viel Tannin für jeden Kubikcentimeter $KMnO_4$ in Rechnung zu bringen ist. Zur ersten Titration nimmt man 10 Kubikcentimeter der Gerbsäurelösung und verdünnt sie auf 1 Liter. Zur Entfernung der Gerbsäure mit leimgebender Substanz werden 5 Gramm derselben mit 50 Kubikcentimeter Wasser befeuchtet, 50 Kubikcentimeter Gerbsäurelösung hinzugefügt und 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Man überzeugt sich an einem Theile, ob die Gerbsäure ganz entfernt ist, indem man prüft, ob Leimlösung noch eine Fällung liefert oder nicht. In ersterem Falle muß noch von dem Knochenpulver zugegeben und stehen gelassen werden, bis der Zweck erreicht ist. Von dem Filtrate werden 40 Kubikcentimeter auf 1 Liter verdünnt und nach Zusatz von 20 Kubikcentimeter Indigolösung titrirt. Die jetzt verbrauchte Menge $KMnO_4$ entspricht 20 Kubikcentimeter der ursprünglichen Gerbsäurelösung, durch 2 dividirt, 10 Kubikcentimeter. Sie wird von der erst verbrauchten Menge $KMnO_4$ abgezogen. Die Differenz dient in oben angedeuteter Weise zur Berechnung der in 10 Kubikcentimeter Lösung enthaltenen Menge Gerbsäure, woraus der Gerbsäuregehalt des ursprünglichen Probeobjectes leicht abzuleiten ist.

Kurzer Abriß

der

Geschichte der Chemie.

Dem Leser, der uns geduldig bis hierher gefolgt, wurden gleichzeitig mit ihrer gewerblichen oder sonstigen praktischen Anwendung eine große Zahl von Wahrnehmungen, die sich auf die stoffliche Beschaffenheit der verschiedenartigsten Körper, auf die Art, wie sie in ihre näheren und entfernteren Bestandtheile zerlegt und aus diesen wieder zusammengesetzt werden können, vorgeführt. Die chemischen Erscheinungen erwiesen sich durchaus nicht zusammenhangslos oder vom Spiele des Zufalls beherrscht. Wir haben in der Einleitung die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten kennen gelernt, die in all' den Wandlungen der Materie unverkennbar hervortreten.

Das Streben, alle chemischen Erscheinungen als nothwendige Folge gewisser allgemein giltiger Ursachen und diese selbst zu erkennen, darf als das Wesen und der Zweck der wissenschaftlichen oder reinen Chemie angesehen werden. In ihren verschiedenen praktischen Anwendungen strebt sie freilich nicht dieses ideale Ziel, sondern in letzter Linie die Erlangung irgend eines materiellen Nutzens an. Aber viele dieser nützlichen Anwendungen wären nicht möglich gewesen, wenn die wissenschaftliche Chemie nicht im letzten Jahrhunderte einen so mächtigen Aufschwung genommen hätte. Wir glauben daher am Schlusse dieses Werkes, wenn es auch vorwiegend der praktischen Belehrung dienen soll, die Entwicklungsgeschichte der Chemie in allgemeinen Umrissen darlegen zu dürfen.

Die rein zufällige Erkennung von vielen, heute dem Gebiete der Chemie zugezählten Thatsachen stammt aus Zeitperioden, wo man an einen inneren Zusammenhang derselben gar nicht dachte und einen solchen darum auch nicht suchte.

Was uns von den Baudenkmälern der Aegypter, ihren bildlichen Darstellungen, schriftlichen Aufzeichnungen und sonstigen Ueberresten dieser Culturperiode übrig geblieben ist, läßt schließen, daß bei diesem Volke die Gewinnung und Bearbeitung einiger Metalle, die Kunst des Färbens und der Darstellung der hierzu nothwendigen Präparate, die Erzeugung vieler Arzneistoffe, Methoden der Conservirung fäulnißfähiger Substanzen und die Glasfabrikation bis zu einem gewissen relativ hohen Grade von Vollkommenheit vorgeschritten waren. Solchen Erfahrungen wurde sogar vom rein technischen

Gesichtspunkte große Wichtigkeit beigelegt. Es geht dies daraus hervor, daß einzelne dieser Entdeckungen würdig befunden wurden, in den geschichtlichen Aufzeichnungen, die uns die Aegypter hinterließen, erwähnt zu werden, und daß Kenntnisse, die wir heute als naturwissenschaftliche bezeichnen, darunter auch chemische, von der vornehmsten Kaste, den Priestern, sorgsam gesammelt und ängstlich gehütet wurden. Dies hinderte nicht, daß ein Theil derselben in den Besitz anderer Nationen, die mit den Aegyptern in Berührung kamen, der Phönicier, Israeliten und später der Griechen, gelangte. Eine erhebliche Erweiterung erfuhren sie durch diese Uebertragung an Fremde zunächst nicht.

Wenn es auch einzelnen Griechen verhältnißmäßig früh gegönnt war, sich in Aegypten neben anderen auch chemische Kenntnisse zu verschaffen, so Solon (600 v. Chr.), Pytagoras (550 v. Chr.), Herodot (440 v. Chr.), Plato (380 v. Chr.) und Demokrit (470 v. Chr.), so ist eine allgemeinere Verbreitung derselben erst vom IV. Jahrhundert n. Chr. an zu rechnen. Träger der Ueberreste der altägyptischen Cultur waren zu dieser Zeit die Gelehrten der alexandrinischen Schule. Auf diese Quelle deutet auch die für diesen Zweig des Naturerkennens zu jener Zeit aufgekommene Bezeichnung Chemia hin, was nach Plutarch der alte Name für Aegypten, »das schwarze Land«, ist. Das Wort bezeichnet aber auch das Schwarze im Auge und im übertragenen Sinne das Dunkle, Geheimnißvolle überhaupt. Unter »Chemie« war demnach ursprünglich die ägyptische, schwarze oder geheime Kunst gemeint gewesen, und als solche finden wir sie bis tief ins Mittelalter und noch darüber hinaus bezeichnet.

Es könnte verwunderlich erscheinen, daß die Griechen, die in Bezug auf geistige Bethätigung auf dem Gebiete der schönen Künste, der Geschichtsforschung und der Philosophie allen Völkern des Alterthums so überlegen waren, wie in den Naturwissenschaften überhaupt, so auch auf dem Gebiete der Chemie insbesondere nichts Erhebliches an allgemeineren, giltigen Erkenntnissen zutage gefördert haben. Der Grund dieser Erscheinung liegt vor allem in ihrer Unkenntniß der inductiven Forschungsmethode, der allein die Naturwissenschaften in den letzten Jahrhunderten ihre gedeihliche Entwicklung verdanken.

Die inductive Methode besteht in der Uebertragung von solchen Erfahrungen, die man in einer Zahl von einzelnen Fällen gemacht hat auf eine größere Zahl von Fällen, die in gewissen wesentlichen Punkten mit den wirklich beobachteten übereinstimmen müssen, mit anderen Worten im Schließen vom Besonderen auf das Allgemeine. Dies setzt die genaue Beobachtung der Einzelfälle, das Herausfinden des ihnen Gemeinsamen und weiterhin die Prüfung der allgemeineren Schlüsse auf ihre Richtigkeit durch fortwährende Vergleichung mit der Wirklichkeit voraus. Die wesentlichen Hilfsmittel der inductiven Wissenschaften sind: die richtige

Beobachtung von sich darbietenden Erscheinungen, das zweckmäßig angestellte Experiment und die richtige Deutung beider.

Die Griechen gingen ganz anders vor. Sie stellten erst allgemeine Sätze auf, die ihnen ohneweiteres einleuchend schienen, und suchten die besonderen Fälle der Wirklichkeit aus diesen heraus zu erklären (deductive Methode). Die Kunst des Beobachtens und der systematischen Veränderung der Bedingungen der zu beobachtenden Erscheinung, das Experiment, waren ihnen vollkommen unbekannt. Nur Demokrit scheint eine Ausnahme gemacht zu haben; wenigstens deutet der Titel eines seiner Bücher, welches wie alle übrigen Schriften dieses Philosophen verloren ging, »Handgriffe«, d. i. Versuche oder Experimente, darauf hin, daß er, was auch die unter den Griechen umgehende Sage bestätigt, sein Leben mit Experimentiren hingebracht habe. Dafür wurde er aber auch von seinen Zeitgenossen für einen Sonderling angesehen.

An bloßen Speculationen über die Natur der Dinge ließen es die Griechen allerdings nicht fehlen. Wir führen hier nur das bekannte Philosophem des Aristoteles an, welches selbst bis ins Mittelalter hinein, allerdings in etwas veränderter Gestalt, für richtig gehalten wurde. Nach der Lehre des Aristoteles ist die Urmaterie an sich etwas Eigenschaftsloses und tritt in eine bestimmte Form der Erscheinung erst dann, wenn sie sich mindestens zwei der vier Grundeigenschaften: trocken, feucht, warm, kalt, angeeignet hat. Die Träger je zweier dieser Grundeigenschaften sind die Erde (kalt und trocken) als Vertreter des festen, das Wasser (kalt und feucht), der des flüssigen Zustandes, die Luft (warm und feucht) und das Feuer (warm und trocken). Dies sind die Elemente des Aristoteles. Indem die Eigenschaften der Materie, die an sich dieselbe bleibt, geändert würden, entstünden die verschiedenen Körper.

Es ist offenbar eine Nachwirkung dieser Lehrmeinung, wenn das ganze Mittelalter hindurch geglaubt wurde, daß es möglich sei, unedle Metalle in edle umzuwandeln, ein Glaube, der scheinbar durch Beobachtungen, die jedoch theils unrichtig waren, theils falsch gedeutet wurden, gestützt wurde. Die Irrlehre von der Transformation der Metalle, und damit die Alchymie oder Goldmacherkunst tritt ungefähr um das IV. Jahrhundert n. Chr. in den Vordergrund.

Waren in der vorhergehenden Epoche, dem ersten Zeitalter der Chemie, chemische Erfahrungen rein zufällig und absichtslos gemacht worden, so wurden nun im zweiten Zeitalter der Chemie, welches man als Zeitalter der Alchymie bezeichnet, solche eifrigst gesucht. Es wurden von den Alchymisten die verschiedenartigsten Substanzen unter den verschiedensten Umständen zusammengebracht, aber immer nur in der Absicht, hinter das Geheimniß des Goldmachens zu kommen.

Durch die Araber wurde um das Jahr 640, wo sie Aegypten eroberten, die geheime Kunst von den Aegyptern überkommen. Indem sie

dem Worte Chemia den arabischen Artikel vorsetzten, wurde daraus »Alchemie« oder Alchymie.

Gold und Silber künstlich aus unedlem Metall darzustellen, gelang den Alchymisten nicht. Aber unbewußt höheren Zwecken dienend, haben sie uns als Ergebniß ihrer zahllosen Versuche einen reichen Schatz chemischer Erfahrungen hinterlassen, der, durch die emsige Arbeit nachfolgender Geschlechter vermehrt, jetzt allenthalben in Wissenschaft und Gewerben rationell verwertet wird.

Im höchsten Ansehen unter den Goldmachern (Adepten) stand der arabische Alchymist Geber, der im VIII. Jahrhunderte n. Chr. lebte und dessen Werke in lateinischer Uebersetzung die ältesten chemischen Schriften sind, die wir überhaupt besitzen. Er stellt ausdrücklich als Aufgabe der Alchymie die Umwandlung der unedlen in edle Metalle hin. Als Mittel zur Erreichung dieses Zieles beschreibt er eine Anzahl von Substanzen und von Operationen. Er weiß durch Auflösen, Krystallisiren, Filtriren, Sublimiren, Destilliren verschiedene Körper zu reinigen und sie in neue umzuwandeln und lehrt den Gebrauch einer nicht geringen Zahl von chemischen Geräthschaften. Zu seinen Experimenten dienen ihm hauptsächlich der Alaun, der Eisenvitriol, der Salpeter und der Salmiak. Er weiß Salpetersäure, Königswasser, Quecksilberoxyd und Sublimat darzustellen und wahrscheinlich verdanken wir ihm die Entdeckung der Schwefelsäure.

Durch die Araber gelangte die Alchymie nach dem christlichen Spanien und von da nach Frankreich, England und Deutschland. Im XIV. Jahrhunderte waren Alchymisten in der ganzen civilisirten Welt zu treffen. In Spanien waren Raimund Lull, in Frankreich Arnold von Villanova, in Deutschland Albertus Magnus und Thomas von Aquino, in England Royer Bacon berühmte Vertreter der Alchymie.

Nicht selten wurden die Alchymisten wegen Beschäftigung mit Magie unter Anklage gestellt und verfolgt. Sie mußten daher oft ihren Experimenten im Geheimen obliegen.

Wir wissen heute, daß der Glaube der Alchymisten an die Möglichkeit der Metallverwandlung vermittelst einer geheimnißvollen Substanz, des vielgesuchten und nie gefundenen Steines der Weisen, ein bloßes Hirngespinnst war, zum Theile gegründet auf wirklich gemachte und in gutem Glauben falsch gedeutete Erfahrungen, zum Theile aber auch auf erlogene Behauptungen und Taschenspielerstücke von Abenteuerern und Glücksrittern.

Man hielt die Gelbfärbung, welche Kupfer mit Zinkoxyd geglüht annimmt (Bildung von Messing), für eine noch nicht ganz vollendete Umwandlung in Gold. In der weißen Legirung von Kupfer und Arsen sah man eine Annäherung dieses Metalles an Silber. Man glaubte durch Zusammenschmelzen von Blei und Quecksilber dieses in ein edleres Metall, das Zinn, umgewandelt zu haben, wie auch thatsächlich das Bleiamalgam in seinen äußeren Eigenschaften dem Zinne äußerst ähnlich sieht. Es ist

nicht zu bezweifeln, daß aus Blei Silber und Gold in geringer Menge gewonnen wurde, und es ist erst sehr viel später, nachdem die Kunst der Scheidung genügend vorgeschritten war, festgestellt worden, daß diese Edelmetalle als Begleiter des Bleis sich bereits und sogar ziemlich oft in seinen Erzen vorfinden. Auch die Fällung von metallischem Kupfer aus einer Kupfervitriollösung durch Eisen galt als eine Metallverwandlung.

Indem so durch die Arbeit vieler geschäftiger Hände der Kreis der bekannten chemischen Thatsachen beträchtlich erweitert wurde, ward allmählich das Fundament der wissenschaftlichen Chemie, die sich dereinst aus diesen Beobachtungen entwickeln sollte, mehr und mehr ausgebaut. Am Ende des XV. Jahrhunderts finden wir bei Basilius Valentinus einen sehr gewissenhaften und scharfen Beobachter, die Kenntniß der Salzsäure und des Kaliumcarbonats, das er Weinsteinsalz nennt, da er es durch Glühen von Weinstein gewinnt. Er hat in seiner Schrift »Triumphwagen des Antimonium« eine chemische Untersuchung des Grauspießglanzerzes geliefert, welcher bis zu Beginn des XIX. Jahrhunderts nichts neues an Thatsachen hinzuzufügen war. Er scheint der Erste gewesen zu sein, der die Körper im Zustande der Lösung aufeinander wirken ließ, was er den »nassen Weg« nannte, im Gegensatze zum »trockenen Wege«, d. i. den unter Ausschluß von Wasser und bei hoher Temperatur sich vollziehenden Reactionen, der sich seine Vorgänger so ziemlich ausschließlich bei ihren Experimenten bedient hatten. Bis auf Valentinus nahm man an, daß die Metalle in abwechselnden Mengenverhältnissen aus Quecksilber, als Träger der specifisch metallischen Eigenschaften, und Schwefel als Träger der Veränderlichkeit durch Wärme zusammengesetzt seien. Valentinus nimmt dazu noch einen dritten Bestandtheil an, das Salz, worunter er das verstand, was nach Einwirkung der Hitze von dem Metalle zurückbleibt, was während eines darauffolgenden Zeitalters als Metallkalk und von uns als Metalloxyd bezeichnet wird.

Allmählich fing man an, und zwar infolge fälschlicher und allzuwörtlicher Auffassung gewisser bildlicher Redensarten der arabischen Schriftsteller, welche die unedlen Metalle als Kranke oder auch als Aussätzige zu bezeichnen pflegten und von der Armuth als der »bösen Krankheit« sprachen, den Stein der Weisen nicht bloß als das Mittel der Metallverwandlung, sondern auch als ein unfehlbares Heilmittel anzusehen. In dem Bemühen dieses wunderbare Lebenselixir zu finden, prüfte man nur die Wirkung aller zugänglichen Substanzen auf den menschlichen Organismus, und es ist nur natürlich, wenn man dabei zur Kenntniß vieler heute noch geschätzter Arzneimittel gelangte.

So bricht mit Theophrastus Bombastus Paracelsus von Hohenheim (1493—1541) (Fig. 256) das Zeitalter der medicinischen Chemie an, während dessen die Darstellung von Heilmitteln als wichtigste Aufgabe der Chemie angesehen wird. In diesem Sinne war die erste Zusammenfassung der bis dahin gewonnenen chemischen Erfahrungen, die

Alchemia des Libavius († 1616), geschrieben. Die Lehre von der Transformation der Metalle wurde jedoch nicht vollständig fallen gelassen.

Das neue Ziel, das der Chemie gesteckt war, förderte nicht bloß die Auffindung von Arzneien, sondern auch indirect die technische Chemie. So hat uns aus dieser Zeit Agricola (1490—1555) ein Handbuch des Bergbaues und Hüttenwesens hinterlassen, welches bereits viele metallurgische Processe enthält, die sogar heute noch in Gebrauch sind.

Fig. 256.



Theophrastus Paracelsus.

Die Ansicht des Valentinus, daß die Metalle und ihnen nahestehende andere Substanzen aus veränderlichen Mengen von Schwefel, Quecksilber und Salz bestehen, blieb während dieses Zeitalters nicht bloß in Kraft, sondern wurde auch auf die Stoffe des Thier- und Pflanzenreiches ausgedehnt. Der Begriff dieser Grundsubstanzen verschob sich allerdings ein wenig. Der Schwefel repräsentirt nun die Brennbarkeit, das Quecksilber die Flüchtigkeit, das Salz das nicht Verbrennliche und nicht Flüchtige.

Diese Ansichten des Paracelsus, seiner Schüler und Zeitgenossen finden in van Helmont (1577—1644) einen entschiedenen Gegner, der

in den Verbrennungsproducten durchaus nicht die Grundbestandtheile der Körper sehen will, da dieselben zu mannigfaltig und zu zahlreich seien, und überdies darauf hinweist, daß die allgemein angenommenen Urstoffe, der Schwefel, das Quecksilber und das Salz, bei den wenigsten Umwandlungen der Körper in wahrnehmbarer Form auftreten. Er wendet sich auch gegen die alte Behauptung von der Stofflichkeit des Feuers und der einfachen Natur der Erde, da es ja vielerlei Erden gäbe. Hingegen sah er Wasser und Luft als einfache Substanzen an und ließ sich darin durch seine eigene Entdeckung verschiedener Luftarten, für die er den Gattungsnamen »Gas« zum ersten Male gebrauchte, nicht beirren. Er weist namentlich die Existenz des Kohlendioxyds, oder nach seiner Benennungsweise des »Gas sylvestre«, als einer von gewöhnlicher Luft verschiedene Substanz bestimmt nach und kennt einige seiner Bildungsweisen und Vorkommensarten. Bis dahin noch nicht ausgesprochen war endlich Van Helmont's Meinung, daß die Natur eines Metalles in seinen durch Säuren bewirkten Auflösungen erhalten bleibe. Dem wirksamsten Arzneimittel, das auch nach ihm die Chemie zu finden berufen sei, schreibt er die Eigenschaft eines ganz allgemeinen Auflösungsvermögens zu.

Die Schule des Paracelsus zu besiegen, war van Helmont nicht vergönnt. Dies war erst Robert Boyle in der zweiten Hälfte des XVII. Jahrhunderts vorbehalten, nachdem sie noch zuvor in Lemery, Lefebre und Willis angesehene Vertreter, die ihre Lehren gleichzeitig erweiterten, gefunden hatte. Nun sollten die Körper aus drei activen Principien, dem Quecksilber oder Geist, dem Schwefel oder Oel und dem Salze, und den passiven Principien, dem Wasser oder Phlegma und der Erde zusammengesetzt sein.

In dieser Zeit war es namentlich Glauber (1603—1668), der den factischen Besitzstand der Chemie durch Construction neuer Apparate und Auffindung besserer Darstellungsmethoden technisch wichtiger Stoffe bereicherte.

Außer seinen zahlreichen wissenschaftlichen Entdeckungen hat die Chemie Boyle (1627—1691) eine Großthat ersten Ranges zu danken. Er war es, der zuerst aussprach, daß die Chemie um ihrer selbstwillen als ein Zweig der allgemeinen Naturwissenschaften und nicht zu fremden Zwecken betrieben werden müsse. Erst seit diese Ansicht von Boyle sich Geltung verschafft hatte, konnte man von der Chemie als von einer Wissenschaft sprechen; es ist das vierte Zeitalter der Chemie, das seit Boyle datirt. Von diesem bedeutenden Forscher rührt auch der Begriff der einfachen und zusammengesetzten Stoffe, wie er uns geläufig ist, und des Zustandekommens der Verbindungen durch Zusammenlagerung der kleinsten Theilchen der einfachen Substanzen her. Auf ihn ist die folgenreiche Entdeckung zurückzuführen, daß das, was beim Erhitzen vieler Metalle entstehe, der Metallkalk, schwerer sei wie das Metall selbst. Allerdings verfällt er, eben infolge

dieser Entdeckung, in den Irrthum, das Feuer als einen Stoff anzusehen, der sich mit den Metallen verbinde und sie dadurch schwerer mache, und sieht sich dadurch veranlaßt, viel Zeit, Mühe und Scharfsinn an Versuche zu wenden, die Feuermaterie zu isoliren und zu wägen.

Die Verbrennungserscheinungen wurden nun in der Folge Gegenstand eifrigen Studiums. 1665 zeigte Hooke, daß Salpeter die Verbrennung in ähnlicher Weise unterhalte wie die Luft, daher jenen Bestandtheil der Luft, der für das Brennen nothwendig sei, gebunden enthalten müsse. Diesen Bestandtheil des Salpeters hat vier Jahre später Mayow durch Erhitzen des Salzes isolirt und sich dabei zum ersten Male der pneumatischen Wanne bedient. Er nannte das Gas, das wohl hauptsächlich aus Sauerstoff und Stickoxyden bestand, Spiritus-nitro-aëreus und stellte fest, daß Metalle unter Gewichtszunahme beim Erhitzen in demselben, gerade so wie in gewöhnlicher Luft, verkalken. Aus seiner Beobachtung, daß das Volum von über Wasser abgesperrter Luft sowohl durch den Verbrennungsproceß, als auch durch die Athmung von Thieren verringert werde, schloß er auf einen inneren Zusammenhang zwischen Verbrennung und Athmung. Jenen Luftbestandtheil, der das Athmen unterhält, nannte er Spiritus vitalis (Lebensluft).

Wie wir sehen, war Mayow bezüglich der Erklärung der Verbrennungserscheinungen und der Zusammensetzung der Luft auf der richtigen Fährte, doch folgten ihm die führenden Chemiker der damaligen Zeit nicht und die chemische Forschung gerieth auf Abwege. Becher (1635—1682) stellte eine neue Theorie auf, welche, von Stahl erweitert, als Phlogiston-Theorie bis zum Ende des XVIII. Jahrhunderts allgemeine Anerkennung fand, wenn sie auch während ihres Bestandes sich den neuen Entdeckungen, welche gerade um diese Zeit sehr zahlreich waren, anschmiegend, manche Wandlungen erfuhr.

Nach der Phlogiston-Theorie in ihrer älteren Form werden alle brennbaren Substanzen aus wenigstens zwei Bestandtheilen zusammengesetzt angenommen. Der eine, der ihre Brennbarkeit bedingt, das Phlogiston*), entweicht während der Verbrennung, der andere, bei den Metallen der Metallkalk, beim Schwefel die Schwefelsäure, beim Phosphor Phosphorsäure**) u. s. w., bleibt als unverbrennlicher Bestandtheil zurück. Das Phlogiston aller brennbarer Körper sei identisch; Schwefel, ganz besonders aber der aus der Flamme sich abscheidende Ruß, seien die phlogistonreichsten Verbindungen Wenn man Schwefel an der Luft verbrenne, so entweiche wie beim Brennen eines anderen entzündlichen Körpers sein Phlogiston, es entstehe dephlogistisirter Schwefel, d. i. Schwefelsäure. Die Verbindung von dephlogistisirtem Schwefel mit dephlogistisirtem Metall oder Metallkalk führe zu Körpern (unseren schwefelsauren Salzen), welche mit Ruß geglüht, diesem sein Phlo-

*) Phlogiston, griechisch = das Brennbare.

**) In unserer Schreibweise SO_3 und P_2O_5.

giston entziehen und sich dadurch in eine Verbindung von dephlogistisirtem Schwefel und Phlogiston (demnach Schwefel) einerseits, dephlogistisirtem Metall (Metallkalk) und Phlogiston (d. h. Metall) anderseits umwandle.*) Dies, sowie die Ueberführung von Metallkalken in Metalle oder in ihre Verbindungen mit Phlogiston durch Glühen derselben mit Kohle beweise klar, daß das Phlogiston der Metalle, der Kohle und des Schwefels und wahrscheinlich aller brennbarer Körper ein und dasselbe sei.

Befremdlich erscheint uns dabei, daß kein Phlogistiker auf die Idee kam, daß die Gewichtszunahme der Metalle bei ihrer Umwandlung in Metallkalke mit dieser Theorie unvereinbar sei. Obwohl ihnen diese Thatsache durch Boyle, sowie durch die Untersuchungen Anderer wohl bekannt war, sahen sie in derselben kein Hinderniß für die Becher-Stahl'sche Hypothese. Zum Theile betrachteten sie das Gewicht der Körper als etwas Nebensächliches, was aus einer Aeußerung von Macquer hervorgeht: »ihn habe die Nachricht besorgt gemacht, man habe wichtige Nachrichten gegen die Phlogiston-Theorie gefunden; jetzt aber, wo er sehe, daß es sich bloß um Gewichtsverhältnisse handle, sei er wieder ganz ruhig,« eine Aeußerung, die sogar am Ende des XVIII. Jahrhunderts in eine Zeit fiel, wo die Phlogiston-Theorie ihrem Sturze sehr nahe war. Andere Phlogistiker halfen sich über diesen bedenklichen Punkt hinweg, indem sie das Phlogiston als etwas absolut Leichtes, nach aufwärts Strebendes ansahen, durch dessen Weggang das Zurückbleibende nicht leichter, sondern schwerer werden müsse. Guyton de Morveau hielt das Phlogiston nicht für etwas absolut Leichtes, sondern bloß für leichter als Luft. Die Gewichtszunahme bei der Verbrennung erklärte er mit Hilfe des Archimedischen Princips und verglich sie mit der Gewichtsvermehrung, welche eine Bleikugel innerhalb von Wasser erfahre, wenn man sie von einem Stücke Kork, an das sie vorher gebunden sei, befreie, wobei er freilich übersah, daß die Metallkalke, statt wie dies seine Erklärungsweise forderte, gegenüber dem Metalle an specifischem Gewichte zuzunehmen, gerade im Gegentheil specifisch leichter sind, als die Metalle.

Die Auseinandersetzungen der älteren Phlogistiker sind für uns am besten verständlich, wenn wir überall, wo sie von einer Aufnahme von Phlogiston sprechen, einen Verlust an Sauerstoff annehmen und umgekehrt, wo sie von einem phlogistisirten Körper sprechen, sauerstofffreie oder sauerstoffarme Substanzen verstehen.

Zu Ende des XVII. Jahrhunderts fand die Ansicht von Lemery, daß bei der Verbrennung außer dem Entweichen von Phlogiston auch die Aufnahme eines wägbaren Stoffes, nämlich der Feuermaterie stattfinde, allgemeinere Anerkennung. Nach der Entdeckung des Wasserstoffes durch Cavendish nahm die Phlogiston-Theorie eine neue Form an. Man versteht nun unter Phlogiston den Wasserstoff, welcher aus dem Metalle entweicht, wenn man

---

*) Mit anderen Worten, in Schwefelmetallen.

dieses mit einer verdünnten Säure behandelt, während der zurückbleibende Metallkalk sich in der Säure auflöst. Bei Einwirkung concentrirter Säuren auf Metalle verbinde sich die Säure mit dem Phlogiston, und so entstehe z. B. phlogistisirte Schwefel- oder Salpetersäure, wie wir heute sagen würden schweflige oder salpetrige Säure. Die Umwandlung eines Metallkalkes in Metall durch brennbare Luft (Wasserstoff) sei nichts anderes wie eine Aufnahme von Phlogiston.

Die falsche Theorie hinderte nicht, daß die Phlogistiker die glänzendsten chemischen Entdeckungen machten. Außer den schon vorher bekannten Substanzen: Blei, Eisen, Gold, Kupfer, Kohle, Silber, Zinn, Quecksilber-antimon, Wismuth, Zink wurde die Kenntniß des Arsens, Phosphors, Kobalts, Nickels, Platins, Mangans, Chlors erworben. Zu den schon bekannten Erden Kalk-, Alaun- und Bittererde kam durch Scheele, dem Entdecker des Mangans, Chlors und Wasserstoffes, die Barypterde. Durch Stahl wurde gefunden, daß das Kochsalz zu einem anderen Alkali in Beziehung stehe als das Kali. Man unterschied zwischen ätzenden und milden Alkalien, worunter man die Alkalicarbonate verstand, und sah die letzteren als aus den ätzenden, durch Verlust von Feuermaterie hervorgegangen, an. Nur Black (1728 bis 1799) hatte bezüglich der kohlensauren Salze eine richtigere Ansicht, indem er sie auf Grund seiner Versuche als Verbindungen der Metallkalke mit fixer Luft, worunter er Kohlendioxyd verstand, ansah.

Seit Black die vergessenen Beobachtungen van Helmont's, daß es verschiedene Luftarten gebe, von neuem durch überzeugende Versuche bestätigt hatte, wurde die Untersuchung der verschiedenen Gasarten modern. Man bezeichnet diese Epoche daher wohl auch als die der pneumatischen Chemie.

Pristley (1733—1804) weist nach, daß die Luft zusammengesetzt sei aus phlogistisirter Luft (Stickstoff) und dephlogistisirter Luft (Sauerstoff), welch' letztere er durch Erhitzen von Quecksilberkalk gewann. Ihm verdanken wir die Entdeckung der dephlogistisirten Salpeterluft (Stickoxydul), der Salpeterluft (Stickoxyd), der alkalischen Luft (Ammoniak), der salzsauren Luft (HCl) und der flußsauren Luft ($SiFl_4$). Pristley sagte von sich selbst, daß er seine zahlreichen Entdeckungen nur dem Zufalle verdanke und verglich den Forscher mit einem Hunde, der planlos herumläuft und späht, wo er Beute erhaschen kann.

In einem gewissen Gegensatze zu Pristley steht Cavendish, der Entdecker des Wasserstoffes, dessen Versuche sämmtlich planmäßig und mit der größten Sorgfalt, oft unter Zuhilfenahme von Maß und Waage durchgeführt sind.

Scheele (1742—1786) entdeckte, unabhängig von Pristley, den Sauerstoff als Bestandtheil der atmosphärischen Luft und außer seinen schon genannten Entdeckungen ist die erste Kenntniß der Molybdän- und Wolframsäure auf ihn zurückzuführen. Er darf als einer der Begünder der organischen Chemie angesehen werden, da er zuerst Weinsäure, Citronensäure,

Aepfelsäure, Gallussäure, Harnsäure, Milchsäure, Schleimsäure, Oxalsäure und Glycerin zum Theile entdeckte, zum Theile genauer untersuchte.

Während der phlogistischen Zeit bediente man sich bis auf wenige Ausnahmen nur der qualitativen Untersuchungsmethoden, welche hauptsächlich von Bergmann ausgebildet wurden. Die Beobachtung der Volum- und Gewichtsmengen der aufeinanderwirkenden Stoffe und aus ihnen entstehenden Körper, die quantitative Methode, wurde nur von Wenigen,

Fig. 257.



Laurent Lavoisier.

so von Black und Cavendish gehandhabt, die jedoch, in der phlogistischen Lehre befangen, ihre eigenen, mit großer Sorgfalt durchgeführten Versuche nicht immer entsprechend zu verwerten verstanden.

Mit Lavoisier (1743—1794) (Fig. 267) treten wir in das neueste Zeitalter der Chemie, in das der quantitativen Forschung. Seine Arbeiten über die Verbrennung, welche mit dem Jahre 1772 beginnen, haben der Phlogiston-Theorie den Boden entzogen und zur Begründung der noch jetzt giltigen Vorstellungen geführt. Er zeigte vorerst, daß beim Verbrennen von Schwefel und Phosphor eine Gewichtszunahme stattfinde und schloß daraus, daß ein Körper, der beim Verbrennen sein Gewicht vermehre,

Luft aufnehme. Weiterhin zeigte er, daß beim Glühen eines Metallkalkes, nämlich der Bleiglätte, mit Kohle, unter Rückbildung des Metalles eine beträchtliche Menge fixe Luft frei werde. Weiterhin untersuchte er die Luftart, die sich bei Verbrennung, Athmung und Gährung entwickelt, welche schon von Black als eigenthümliches Gas erkannt wurde. Durch Untersuchung des Verhaltens von Zinn und Blei in einem geschlossenen und in einem mit der Atmosphäre communicirenden Luftraume gelangte er zur Ansicht, daß nur ein Theil der Luft von diesen geschmolzenen Metallen aufgenommen wurde, und daß der Rückstand der Luft von der gewöhnlichen Luft und der fixen Luft verschieden sei. Einige Jahre später spricht er von der besonders athembaren Luft oder der Lebensluft als jenem Bestandtheile der Atmosphäre, welcher zur Umwandlung der Metalle in ihre Kalke nothwendig sei, und nennt diesen Luftbestandtheil 1778 zum ersten Male Oxygen, indem er gleichzeitig nachwies, daß dieses Gas mit Kohle, Schwefel und Phosphor die entsprechenden Säuren bilde.

Schon in einer Abhandlung, welche er 1775 der französischen Akademie vorlegte und noch entschiedener in einer zweiten, die er unter dem Titel »Betrachtungen über die Phlogiston-Theorie« 1783 veröffentlichte, wendet er sich gegen die Becher-Stahl'sche Hypothese und spricht geradezu aus, daß Kohle, Schwefel, Phosphor und die Metalle einfache Körper und die Producte, die durch die Verbrennung gebildet würden, Verbindungen derselben mit Sauerstoff seien, und dies ist eines der größten Verdienste Lavoisier's.

Seine bisher aufgezählten Entdeckungen scheinen nicht ganz sein Eigenthum zu sein. Wenigstens ist seine Ansicht über die Verbrennung, die er 1772 veröffentlichte, genau dieselbe, welche Jean Rey schon 1630 aufgestellt hat und was er bezüglich der bei der Verbrennung, Athmung und Gährung entstehenden Luftart fand, hatte schon vor ihm Black gefunden, der überdies noch sein Lehrer war, ohne daß er ihn an irgend einer Stelle der betreffenden Abhandlung erwähnte. Wenn man hier noch im Zweifel sein kann, ob sich Lavoisier fremden wissenschaftlichen Besitz mit Bewußtsein angeeignet hat, ist es gewiß, daß er den Sauerstoff nicht unabhängig von Pristley und Scheele entdeckte, denen er in seinen »Elementen der Chemie« bloß zugesteht, daß sie dieselbe Entdeckung fast zur selben Zeit gemacht hätten. Es hat sich herausgestellt, und zwar durch Pristley selbst, daß dieser bei seiner Anwesenheit in Paris (1774) Lavoisier über den von ihm dargestellten Sauerstoff Mittheilungen gemacht, welche dieser mit großem Erstaunen aufnahm. Lavoisier konnte daher damals den Sauerstoff noch nicht gekannt haben und die Ansprüche, die er 1782 auf seine Entdeckung machte, sind vollständig unbegründet. Aber unbestritten bleibt sein Verdienst, seine eigenen und seiner Fachgenossen Entdeckungen in richtiger Weise zur Erklärung der Verbrennungserscheinungen verwertet zu haben.

Die Ansichten Lavoisier's begegneten bei seinen Zeitgenossen anfangs heftigem Widerstande. Sie warfen ihm namentlich ein, daß seine Theorie weder die Bildung des Phlogiston (brennbare Luft, Wasserstoff), noch die der phlogistisirten Schwefel- und Salpetersäure erkläre. In Vertheidigung seiner Ansicht wies nun Lavoisier nach, daß diese phlogistisirten Säuren Verbindungen seien, die weniger Sauerstoff enthielten, wie Schwefel- und Salpetersäure. (Wir würden heute sagen Salpetersäure- und Schwefelsäureanhydrid.) Er ging sogar noch weiter, indem er die brennbaren Gase, die durch Einwirkung von Zink oder Eisen auf Salz- oder verdünnte Schwefelsäure entstehen, für ein diesen Säuren entsprechendes sauerstoffarmes Oxyd erklärte und bemühte sich selbstverständlich ohne Erfolg, durch Verbrennung dieser Gase, welche er für verschieden hielt, je nachdem sie aus Salz- oder Schwefelsäure entwickelt waren, die eine und die andere zu gewinnen. Im Jahre 1783 berichtet Lavoisier in Gemeinschaft mit Laplace der Akademie, daß sie festgestellt hätten, Wasser sei kein einfacher Körper, sondern eine Verbindung brennbarer Luft mit Sauerstoff, und im selben Jahre wies er nach, daß Wasser durch verschiedene Reactionen in diese Bestandtheile zerlegt werden könne. Ein Jahr darauf nimmt er die Entdeckung von der Zusammensetzung des Wassers für sich allein in Anspruch.

In Wirklichkeit haben aber Cavendish, James Watt und Lavoisier gemeinsamen Antheil an dieser wichtigen Errungenschaft. Denn Cavendish hat zuerst aus brennbarer Luft Wasser erhalten, allerdings ohne daraus die Zusammengesetztheit des Wassers zu folgern. Seine Beobachtung ist 1783 durch einen Freund von Cavendish Lavoisier mitgetheilt worden. Die Erkenntniß, daß Wasser ein zusammengesetzter Körper sei, hat James Watt ausgesprochen, ohne aber die Bestandtheile des Wassers anzugeben, und erst Lavoisier hat den letzten Schritt gethan und auch das Mengenverhältniß von Wasserstoff und Sauerstoff im Wasser bestimmt.

Mit dieser Entdeckung war die Phlogistontheorie gestürzt und die von Lavoisier an ihre Stelle getreten.

In der Zeit, in welcher die geschilderten Entdeckungen fielen, wurden zuerst von Bergmann, später von Kirvan und Cavendish Untersuchungen bezüglich der Gewichtsmengen von Säuren und Basen angestellt, die nothwendig sind, um neutrale Salze zu bilden, und es scheint, daß Cavendish zuerst zu dem Begriffe des Ersatzgewichtes oder Aequivalentes gelangt ist, dessen Bedeutung in der Einleitung dieses Werkes definirt worden ist. Auch Lavoisier hat in dieser Richtung gearbeitet. Vollkommen klare Ansichten hat er hierüber nicht ausgesprochen. Dies ist das Verdienst Richter's (1762 bis 1807). In seiner Stöchiometrie zeigt er, daß die unter einander verschiedenen Gewichtsmengen verschiedener Basen, welche ein bestimmtes Gewicht einer Säure sättigen, von einer anderen Säure ein anderes Gewicht zur Neutralisation brauchen, und daß diese Gewichtsverhältnisse unveränderlich seien; daß ferner verschiedene Metalle, in einer bestimmten Menge

Schwefelsäure gelöst, gleich viel Sauerstoff aufnehmen. Die Untersuchungen Richter's fanden erst in einer sehr viel späteren Zeit jene Anerkennung, die ihnen gebührte. Bergmann, Kirvan und Richter machten bloß zusammengesetzte Körper zum Gegenstande ihrer Forschungen. Die Erkenntniß, daß Elemente sich in bestimmten Gewichtsverhältnissen vereinigen, ist wiederum Lavoisier zu verdanken. In diesem Punkte fand er jedoch an Berthollet, der in seinem Versuche einer chemischen Statik 1803 die Constanz der Verbindungsgewichte leugnete und die chemische Anziehungskraft als eine specielle Aeußerung der allgemeinen Schwere hinstellte, einen heftigen Gegner.

Berthollet wollte sämmtliche chemische Erscheinungen bloß durch die Gesetze der Mechanik erklären und konnte daher nicht zugeben, daß es zu den wesentlichsten Eigenschaften eines Elementes gehöre, sich mit anderen in bestimmten Gewichtsverhältnissen zu vereinigen. In einem wissenschaftlichen Streite mit Berthollet hat Proust (1755—1826) die experimentellen Grundlagen für das Gesetz der multiplen Proportionen gewonnen.

Mit Hilfe der im letzten Viertel des XVIII. Jahrhunderts und im Beginne des XIX. gefundenen Thatsachen construirte nun Dalton, anknüpfend an die Lehre des Demokrit, Epicur und Lucretius, daß alles Materielle aus gewissen kleinsten, nicht mehr weiter theilbaren Theilchen bestehe, seine atomistische Hypothese, wie sie jetzt allgemein angenommen ist. Von ihm rührt auch die erste Tabelle der relativen Gewichte der kleinsten Theilchen verschiedener Körper her. Indem er das relative Gewicht des Wasserstofftheilchens gleich 1 setzte, fand er in nicht näher erklärter Weise das des Stickstoffes zu 4·2; das des Kohlenstoffes zu 4·3, des Wassers 6·5 u. s. w. Zahlen, die sich von den richtigen Atom- und Moleculargewichten allerdings sehr weit enfernen, die aber deutlich zeigen, daß er die klare Vorstellung von der Unveränderlichkeit der Gewichte der Atome hatte. Die Dalton'sche atomistische Hypothese ist dem Leser, allerdings in der veränderten Form, die sie nach Klärung des Begriffes Atom und Molecül annehmen mußte, aus der Einleitung bekannt.

Es würde zu weit führen, wenn wir in die Geschichte aller einzelnen Entdeckungen eingehen wollten, welche von der atomistischen Hypothese Dalton's zur jetzigen atomistisch-molecularen Anschauungsweise führten, welche die Zahl der Elemente, von denen zu Lavoisier's Zeiten nur 17 bekannt waren, bis über 70 steigerten, welche den Begriff des Radicals, weiterhin der Valenz und der chemischen Structur zutage förderten. Es wird genügen, die besonders hervorragenden Männer zu nennen, welche seit dem Beginne des XIX. Jahrhunderts wesentlich zur Entwicklung der Chemie beitrugen.

Da ragt vor Allen der unermüdliche schwedische Chemiker Jacob Berzelius (Fig. 258) hervor, den wir neben der heutigen chemischen Formelsprache, neben der Entdeckung zahlreicher Elemente, Ausarbeitung genauer analytischer und synthetischer Methoden, Bestimmung zahlreicher Atomgewichte

auch eine klar ausgesprochene Ansicht über den Grund der chemischen Anziehungskraft der Atome verdanken, welche unter dem Namen der elektrochemisch-dualistischen Theorie lange Zeit in Geltung und geeignet war, einen großen Kreis von chemischen Erscheinungen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen.

Das Wesentlichste an dieser Hypothese ist die Behauptung, daß der Grund der Anziehung der Atome in ihren entgegengesetzten elektrischen Eigenschaften be-

Fig. 258.



Jacob Berzelius.

ruhe. Es verbinde sich beispielsweise Sauerstoff mit Wasserstoff darum zu Wasser, weil die Sauerstoffatome elektronegativ, die Wasserstoffatome elektropositiv seien und sich daher gegenseitig anziehen. Aus demselben Grunde verbinde sich das elektropositive Metalloxydtheilchen mit dem elektronegativen Schwefeltrioxydtheilchen zu einem Theilchen Salz. Wenn diese Lehre auch mit der Zeit fallen gelassen werden mußte, so war sie doch zu ihrer Zeit berechtigt und außerordentlich nützlich. Die Anschauungsweise von Berzelius wird auch als dualistische bezeichnet, da er sich jede Verbindung, welches auch immer die Zahl der entfernteren Bestandtheile sein mochte, aus zwei näheren Bestand-

theilen zusammengesetzt dachte, wovon bei dem einen die positive, bei dem anderen die negative Elektricität überwiege. Sind diese zwei Theile Elemente, so ist das Product ihrer Vereinigung nach Berzelius eine Verbindung erster Ordnung. Sind sie selbst aus je zwei Elementen zusammengesetzt, so liegt eine Verbindung zweiter Ordnung vor u. s. w. In diesem Sinne ist beispielsweise der Alaun eine Verbindung dritter Ordnung, da er durch Vereinigung von schwefelsaurem Kali (dem heutigen Kaliumsulfat) und schwefelsaurer Thonerde (dem heutigen Aluminiumsulfat) gebildet wird. Die beiden schwefelsauren Salze sind Verbindungen zweiter Ordnung, da sie nach Berzelius aus den entsprechenden Metalloxyden und Schwefelsäure (dem heutigen Schwefelsäureanhydrid) bestehen. Das Kali oder Kaliumoxyd und die Thonerde oder Aluminiumoxyd einerseits, das Schwefeltrioxyd anderseits sind als Verbindungen von Elementen und Sauerstoff Verbindungen erster Ordnung. Seine elektrochemisch-dualistische Theorie wurde durch die elektrolytischen Zersetzungen der Verbindungen scheinbar bestätigt.

Zur damaligen Zeit wurden als Säuren jene Körper bezeichnet, die wir heute als Säureanhydride ansehen, und als Basen unsere heutigen basenbildenden Metalloxyde. Was wir jetzt unter Säuren ansehen, wurde damals als Verbindung der Säure mit Wasser oder Säurehydrat und unsere Metallhydroxyde als Metalloxydhydrate bezeichnet. Nach der damaligen Anschauungsweise mußte jede Säure Sauerstoff enthalten. Dem widersprach aber die Existenz der Chlorwasserstoffsäure, wenn man Chlor als einen einfachen Körper ansah. Consequenter Weise betrachtete daher Berzelius anfangs das Chlor als das Oxyd eines noch nicht isolirten Elementes, des Muriums, während Humphrey Davy, 1810, dem wir die Entdeckung der Alkalimetalle verdanken, das Chlor als einfachen und in seiner Verbindung mit Wasserstoff säurebildenden Körper ansah.

Bezüglich dieses Punktes entspann sich ein erbitterter Kampf zwischen Berzelius und Davy, in welchem schließlich der Erstere unterlag. Nachdem Gay-Lussac (Fig. 259) die Jodwasserstoffsäure, den Schwefelwasserstoff und die Blausäure, Verbindungen, welche sämmtlich Wasserstoff und andere Elemente, aber keinen Sauerstoff enthalten, entdeckt hatte, machte man einen Unterschied zwischen Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren, und gab damit ganz allgemein zu, daß auch, entgegen der Lavoisier'schen Ansicht, anderen Elementen als Sauerstoff säurebildende Fähigkeiten zukommen könnten. Davy und Dulong sind die Ersten, welche als wesentlichen Bestandtheil aller Säuren den Wasserstoff hinstellen, der bei der Salzbildung durch Metall ersetzt werde. Der Begriff der Basicität der Säuren wurde später von Graham entwickelt.

Den ersten Anstoß zur Untersuchung der Volumverhältnisse sich verbindender Gase und der resultirenden gasförmigen Verbindungen hat 1805 Alexander von Humboldt gegeben durch Neuentdeckung der eigentlich schon von Cavendish gemachten, aber vergessenen Beobachtung, daß 2 Raumtheile

Wasserstoff mit 1 Raumtheil Sauerstoff geradeauf Wasser bilde. Indem Gay-Lussac diese Beobachtung weiter verfolgte, gelangte er zu dem nach ihm benannten Gesetze der einfachen Verbindungs-Volumverhältnisse der Gase und, was sehr wichtig ist, zu der Ansicht, daß die Volumgewichte und Atomgewichte gasförmiger Elemente zu einander in einem sehr einfachen Verhältnisse stehen müßten (1808).

Fig. 259.



Louis Josef Gay-Lussac.

Drei Jahre später trat Avogadro mit seiner Moleculartheorie hervor, welche die Entdeckungen Gay-Lussac's bezüglich der Gase in ungezwungener Weise erklärte und für die Dalton'sche Theorie eine nothwendige Ergänzung bildete. Das Gesetz von Avogadro*) kam bei den Chemikern erst durch die Arbeiten von Laurent, Gerhardt und Dumas zur vollen Geltung. Noch im selben Jahrzehnte (1819) entdeckten Dulong und Petit das nach ihnen benannte Gesetz der gleichen Atomwärmen. Auf Grund dieser sich in eine verhältnißmäßig kurze Zeit zusammendrängenden Entdeckungen bauten sich

*) Siehe Einleitung.

die heute herrschenden theoretischen Ansichten bezüglich der Constitution der Materie auf.

Außerordentlich viel zur Klärung der Ansichten und zur Gewinnung von neuen, noch heute giltigen Gesichtspunkten trug die Entwicklung der organischen Chemie bei. Wir wissen bereits, daß die ersten genauen Untersuchungen von Körpern pflanzlichen und thierischen Ursprungs von Scheele herrühren. Die Erfahrungen, welche in der darauffolgenden Zeit bis auf

Fig. 260.



Justus v. Liebig.

Berzelius in Bezug auf solche Substanzen gesammelt wurden, schienen dafür zu sprechen, daß in diesen gewisse nähere Bestandtheile, die aus mehreren Elementen bestehen, sich wie ein Ganzes verhalten. Man nannte diese Elementarcomplexe zusammengesetzte Radicale und Berzelius versuchte seine elektrochemisch-dualistische Theorie auch hier in Geltung zu erhalten. Als jedoch Gerhardt und Dumas zeigten, daß in vielen organischen Verbindungen der elektropositive Wasserstoff selbst durch elektronegatives Chlor ersetzt werden könne, ohne daß der Charakter der Verbindung sich ändere (Substitutionstheorie), war die elektrochemische Anschauungsweise unhaltbar geworden.

Durch den wissenschaftlichen Streit, der einerseits von den Anhängern Berzelius', anderseits von den Genossen Gerhardt's, Dumas' und Laurent's, den Vertheidigern der Substitutionstheorie, geführt wurde, wurde der Begriff des chemischen Molecüls durch die »Typentheorie« hindurch schließlich bis zu seiner jetzigen Form entwickelt, woraus dann weiter der Begriff der Valenz und der chemischen Structur hervorging.

Fig. 261.



Friedrich Wöhler.

Gleichzeitig wurden die analytischen Methoden zur Untersuchung pflanzlicher und thierischer Stoffe, welche vorher in der Form, wie sie Lavoisier und Berzelius angewendet hatten, nur sehr mangelhafte Resultate geliefert hatten, durch Dumas und namentlich durch Liebig (Fig. 260) auf einen hohen Grad von Vollkommenheit gebracht.

Die synthetischen Methoden, welche in der Chemie der Mineralstoffe anzuwenden nicht schwer war, wollten jedoch in der Thier- und Pflanzenchemie nicht recht gedeihen. Es schien nicht möglich, die Kohlenstoffverbindungen, die sich innerhalb des thierischen oder pflanzlichen Körpers bilden, außerhalb derselben durch die Wirkung der chemischen Affinität darzustellen.

Es bildete sich so der Glaube heraus, daß an dem Zustandekommen der organischen Verbindungen etwas theilhabe, was in der unbelebten Welt nicht zur Wirkung gelange, nämlich die Lebenskraft. Wöhler (Fig. 261), dem Freunde Liebig's, war es beschieden, hier einen gewaltigen Schritt nach vorwärts zu thun. Nachdem er im Jahre 1822 die Cyansäure entdeckt hatte, zeigte er sechs Jahre später, daß ihr Ammoniumsalz durch bloßes Erhitzen in Harnstoff übergehe. Es war dies die erste Synthese einer organischen Verbindung und ihr sind zahllose andere gefolgt.

Der uns gebotene Raum gestattet nicht, uns noch in weitere Einzelnheiten bezüglich der Entwickelungsgeschichte der Chemie zu vertiefen. Die Zahl glänzender Vertreter und Förderer der Chemie, die zu nennen wir uns versagen müssen und ihrer Entdeckungen, welche auf fast allen Gebieten wissenschaftlichen Forschens und praktischer Thätigkeit die fruchtbarste Verwertung gefunden haben, ist sogar weitaus größer als die Zahl jener Geistesheroen und ihrer Thaten, deren zu gedenken uns hier gestattet war. Die vereinte Arbeit all' dieser Forscher zusammengenommen hat die Chemie aus jenem Zustande, in welchem sie sich in der ersten Zeit ihrer Entwickelung, da sie nicht einmal etwas Selbständiges, geschweige denn eine Wissenschaft war, endlich auf die jetzige hohe Stufe der Vollkommenheit und auch Wertschätzung gehoben, auf der sie sich jetzt befindet. Wir schließen diese historischen Betrachtungen mit den Worten Hermann Kopp's, des Schöpfers der Geschichte der Chemie, indem wir mit ihm über Jahrhunderte hin die Schicksale dieser Wissenschaft von ihren ersten Anfängen bis jetzt noch einmal überblicken.

»Wenig andere Wissenschaften haben von ihrem Ursprunge an bis auf unsere Zeit so viele Schwierigkeiten, die ihrer Begründung, Aufklärung und Verfolgung im Wege standen, zu bekämpfen gehabt. Wenig andere auch haben sich so in Extremen bewegt, wie gerade die Chemie. Ihrer allgemeinen Stellung nach ist sie bald eine verachtete Beschäftigung, bald die gepriesenste Wissenschaft; bald wird ihr aller wissenschaftliche Charakter abgesprochen, wird sie von dem Freunde der Aufklärung als die Quelle unzähliger Irrthümer verabscheut, mit der Strenge des Gesetzes und der Geißel des Spottes verfolgt, von den Großen geächtet und mit dem Fluche der Kirche bedroht — bald wieder ist sie der Abgott, dem alle Stände sich beugen, die Wissenschaft, von welcher Jeder Bereicherung oder Belehrung erwartet. Bald wird ihre Ausübung nur insgeheim zu betreiben gewagt, bald wird ihr öffentlich der größte Vorschub geleistet. Die Art ihres Einflusses und ihrer Anwendung wechselt; bald erscheint sie in Begleitung aller Ausgeburten geistiger Verblendung und hilft das Ansehen derselben unterhalten, bald wieder zeigt sie sich als eines der wirksamsten Werkzeuge zur Vernichtung des Aberglaubens. Bald wird sie angewandt, um die mystischen Lehren theosophischer Verrücktheit zu unterstützen, bald wird sie als Grundlage des krassesten Materialismus vorgeschoben, bald leitet Habsucht, bald reine Wiß=

begierde ihr Studium. Die Beschäftigung mit ihr ist bald Sache der Arzneikunde, bald Finanzspeculation — bald soll ihre Ausübung unmittelbar Haufen von Geld hervorbringen, bald soll sie nur mittelbar durch Beförderung der Gewerbe den Wohlstand heben. . . . Ihre Hilfswissenschaften wechseln. Bald sucht sie sich auf Magie und Kabala, Astrologie und Geisterbeschwörung zu stützen, sucht sie Belehrung in Visionen und Träumen, bald wieder geben die Grundsätze gesunder Philosophie, die nüchterne Anwendung der Mathematik auf zuverlässige Beobachtungen ihre Grundlage ab. Ebenso wechselnd wird ihr Wert als Hilfsmittel anderer Wissenschaften geschätzt. Bald wird sie von Allen zurückgewiesen, höchstens als Kunst betrachtet, die jedes geistigen Gehaltes ermangle, und selbst von den Fächern verleugnet, die ihrer doch kaum entbehren können, bald wieder wird sie als der mächtige Hebel angesehen, Wissenschaften zu fördern, die mit ihr in gar keinem Zusammenhange stehen; werden ihr andere Wissenschaften unbedingt untergeordnet, deren Zweck doch ein ganz anderer ist. — Ihre Bekenner und Beförderer gehören allen Ständen an: Kaiser und Könige, wie arme Umherzügler, Geistliche, Aerzte, unabhängige Liebhaber der Naturwissenschaften wechseln ab als die Bewahrer ihrer Kenntnisse; bald in Klöstern, bald in Apotheken haben wir die Tempel dieser Wissenschaft zu suchen; zu ihr bekennen sich Taschenspieler und Glücksritter, wie schulgerechte Gelehrte. — Aus einem solchen Chaos der verschiedenartigsten Einflüsse bricht sich endlich die heutige Chemie ihre Bahn, ordnet ihr Verhältniß zu anderen Wissenschaften, wird ein wesentlicher Zweig allgemeiner Bildung und nützt mehr in Bewährung einer vielseitigen Anwendbarkeit, als sich je die größten Schwärmer von der Verfolgung einer einseitigen Richtung versprachen.

Sachregister.

A. Einleitung und anorganische Chemie.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I (i).

J (j).

K.

L.

M.

N.

O.

T.

U.

V.

W.

Z.

B. Organische Chemie.

A.

B.

E.

F.

G.

L.

M.

N.

O.

P.